

GENERAL LIBRARY  
FEB 7 1920  
UNIVERSITY OF CHICAGO

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Begründet von GERHARD KRÜSS.

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Clausthal, B. BRAUNER-Prag, H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. CROOKES-London, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Berlin, F. A. GOOCH-New Haven, Conn., PH. A. GUYE-Genf, F. HABER-Charlottenburg, W. HEMPEL-Dresden, E. HEYN-Charlottenburg, K. A. HOFMANN-Charlottenburg, P. JANNASCH-Heidelberg, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Lausanne, N. S. KURNAKOW-St. Petersburg, G. LUNGE-Zürich, F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Danzig, K. SEUBERT-Hannover, T. E. THORPE-London, R. F. WEINLAND-Tübingen, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**G. Tammann** und **Richard Lorenz**  
in Göttingen in Frankfurt a. M.



Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 11. September 1917. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band M. 12.—. Das Schlussheft jeden Bandes, dessen Bandzahl durch 3 teilbar ist, enthält ein alphabetisches Autoren- und Sach-Register für diesen und die beiden vorausgegangenen Bände.



## Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
ERNST JÄNECKE: Vollständige Übersicht über die Lösungen ozeanischer Salze. I. Mit 10 Figuren im Text. (10. Februar 1917.) . . . . .	161
ERNST JÄNECKE: Vollständige Übersicht über die Lösungen ozeanischer Salze. II. (Fortsetzung.) Mit Figuren 11—40 im Text. (10. Februar 1917.)	176
F. W. SJÖSTRÖM: Über Zinkperhydrat. (3. Mai 1917.) . . . . .	237

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:  
Werden im nächsten Hefte bekanntgegeben.

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.



## Vollständige Übersicht über die Lösungen ozeanischer Salze. I.

Von ERNST JÄNECKE.

Mit 10 Figuren im Text.

### A. Über Lösungen reziproker Salzpaare.

#### 1. Einleitung.

Nachdem von D'ANS die Untersuchungen VAN'T HOFFS und seiner Schüler wertvoll erweitert worden sind, ist es möglich sämtliche Sättigungsverhältnisse der Lösungen ozeanischer Salze zu übersehen. D'ANS hat, bei den komplizierten Lösungen allerdings nur andeutungsweise, auch einen Überblick über das Verhalten bei den verschiedenen Temperaturen gegeben. Er hat sich hierbei der Darstellungsform bedient, die noch sehr häufig angewendet wird, indem er zur Angabe und graphischen Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse von einer konstanten Wassermenge ausging.

Im folgenden sind nur die bisher bekannten Zahlenangaben umgerechnet und dargestellt worden in der Art, wie ich es im Jahre 1906 vorschlug.<sup>1</sup> Die von mir vorgeschlagene Darstellungsform ist jetzt für die VAN'T HOFFSchen Untersuchungen allgemein üblich geworden. Ich hoffe den Beweis zu erbringen, daß meine Darstellungsart für komplizierte Salzlösungen die beste ist, besonders da sie einen guten Überblick über die Änderungen bei den verschiedenen Temperaturen erlaubt. Während nach der früheren Darstellungsart es z. B. nur sehr schwer ist genau anzugeben, welche Salze entstehen und in welchen Mengen wenn kompliziert zusammengesetzte Lösungen sich abkühlen, ist dieses nach der neuen Darstellungsart verhältnismäßig leicht möglich.

Es soll in späteren Mitteilungen eine neue ziemlich einfache Darstellungsform gegeben werden für die gemischten Lösungen der ozeanischen Salze, die nicht Chlornatrium zugleich als Bodenkörper

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 21 (1906), 132—157. Gesättigte Salzlösungen 1908. 134—156.

enthalten. Dieses dürfte besonders dazu führen, die Theorie mehr in der Praxis der Kalifabrikation zu verwenden, was zurzeit nur in beschränktem Maße der Fall ist.

Ferner sollen noch graphische Methoden auseinandergesetzt werden, nach denen sogleich das Mischungsverhältnis der gelösten Salze, sowie die zum Herstellen einer gesättigten Lösung nötigen Wassermenge und die gelöste Menge an Chlornatrium in Gramm gefunden werden können.

## **2. Die verschiedenen Arten Löslichkeiten anzugeben und graphisch darzustellen.**

Die Löslichkeit von Salzen und Salzgemischen kann auf die verschiedenste Art angegeben und graphisch dargestellt werden. Von den Methoden, die keine chemischen Formeln benutzen, sind besonders die folgenden zu beachten:

In der chemischen Praxis werden die Angaben fast immer als Gramm gelöstes Salz in einem Liter Lösung gemacht. Durch diese Angaben ist leicht das Betriebsverfahren eines Werkes zu kontrollieren. Unterläßt man es aber hierbei, was oft geschieht, das spezifische Gewicht der Lösung festzustellen, so ist es unmöglich, den Wassergehalt der Lösung anzugeben, da bekanntlich das spezifische Gewicht sich nicht einfach aus dem der festen Salze und Wasser berechnen läßt. Eine Umrechnung auf die anderen Darstellungsarten ist also nicht möglich. Eine solche graphische Darstellung, welche z. B. die Veränderlichkeit der Löslichkeit mit der Temperatur angibt, kann deshalb nur mit gleichen Darstellungen (Gramm-Liter) verglichen werden und nicht auf die anderen Darstellungsarten umgerechnet werden. Möglich ist dieses natürlich sofort, wenn die spezifischen Gewichte der Lösungen bekannt sind; weshalb es höchst wünschenswert wäre, wenn diese so viel wie möglich bestimmt würden. Die Löslichkeitsangaben Gramm in Liter Lösung werden trotz der angegebenen Nachteile mit Recht in der Technik an erster Stelle stehen bleiben.

In einer zweiten Art gibt man die Löslichkeit dadurch an, daß die Anzahl Gramm Salz vermerkt werden, die sich in einer ganz bestimmten Menge Wasser (z. B. 100 g oder 1 Liter) lösen. In dieser Art sind z. B. die von MEYERHOFFER in die Tabellen von BÖRNSTEIN und LANDOLT eingeführten Löslichkeitsbeziehungen anorganischer Salze in Wasser vermerkt. Diese Darstellungsart ist wohl die üblichste.



Eine dritte Art, die ich besonders hervorheben möchte, besteht darin anzugeben, wieviel Wasser zum Lösen einer konstanten Menge (z. B. 1 g oder 100 g) Salz nötig ist. Diese, allerdings weniger gebräuchliche Art ist rein mathematisch natürlich der vorhergehenden gleichwertig. Ihre Einführung ist besonders für komplizierte Lösungen wünschenswert. Die später angegebene Methode, unmittelbar die Zusammensetzung der Lösungen nach Gewichtsverhältnissen graphisch aufzufinden, hat diese Darstellungsart der Löslichkeit zur Grundlage. In bezug auf Anschaulichkeit scheint sie mir auch diese Art der vorhergehenden überlegen. Rein mathematisch ist es natürlich dasselbe zu sagen: in 100 g Wasser lösen sich 110 g  $K_2CO_3$ , 50 g  $Na_2CO_3$ , 33 g  $MgSO_4$ , 10 g  $K_2SO_4$ , 1 g  $K_2PtCl_6$ , 0.02 g J, 0.0002 g  $BaSO_4$  oder: 100 g dieser (anhydritischen) Salze bedürfen zur Lösung an Wasser 90 ccm ( $K_2CO_3$ ), 200 ccm ( $Na_2SO_4$ ), 300 ccm ( $MgSO_4$ ), 1 Liter ( $K_2SO_4$ ), 10 Liter ( $K_2PtCl_6$ ),  $\frac{1}{2}$  cbm (J), 50 cbm ( $BaSO_4$ ). Anschaulicher in den Zahlenangaben der geringen Löslichkeiten ist sicherlich die zweite Art. Die Zahlenangabe: 0.0002 g  $BaSO_4$  lösen sich in 100 g Wasser ist gewiß weniger anschaulich als: 100 g  $BaSO_4$  bedürfen zur Lösung 50 cbm Wasser.

Eine andere Art Löslichkeitsangaben auf 100 g Gesamtlösung zu beziehen, soll hier nicht weiter ausgeführt werden. Sie wird auch vielfach benutzt.

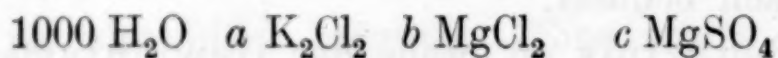
Ein Bedürfnis an Stelle der Gewichtsmengen Molekularverhältnisse einzuführen, besteht für die Lösungen eines Salzes oder eines Salzgemisches gleichioniger Salze nicht. Sie ist aber notwendig für Lösungen reziproker Salzpaare oder sogenannter doppelt-ternärer Salzgemische. So sind z. B. die Lösungen der beiden Salzgemische von 120 g  $MgSO_4$  + 149 g KCl oder 95 g  $MgCl_2$  + 174 g  $K_2SO_4$  in der gleichen Menge Wasser identisch, durch diese beiden Salzgemische jedoch vollständig verschieden angegeben. Wird die Löslichkeit auf Gewichtsverhältnisse der Salze bezogen, so lassen sich demnach die verschiedenen Lösungen zueinander nicht ohne weiteres vergleichen. Sofort vergleichbar werden solche Angaben nach Grammten allerdings, wenn man nicht die Salze, sondern die Gewichtsmengen der positiven und negativen Salzbestandteile angibt. Es ist jedoch auch dann noch nicht möglich für sämtliche Lösungen eine eindeutige graphische (räumliche) Darstellung zu gewinnen. Man muß vielmehr, wie im nächsten Abschnitt auseinandergesetzt ist, auf die Molekulargewichte übergehen. Eine

solche Darstellung umfaßt natürlich als Grenzfall auch die einfachen Salzgemische, weshalb es erforderlich wird, auch diese in ihrer Beziehung zu den Molekulargewichten darzustellen.

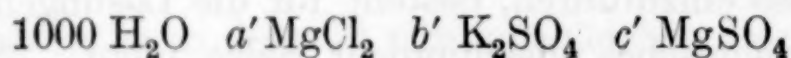
### 3. Vergleich der Darstellungsformen der Lösungen reziproker Salzpaare.

Die Lösungen eines Salzes in Wasser stellen eine einfache Mannigfaltigkeit dar; man hat eine Veränderliche: entweder die variable Menge Salz, die sich in einer konstanten Wassermenge löst, oder die variable Wassermenge, die eine konstante Salzmenge löst. Lösungen zweier gleichioniger Salze besitzen zwei und Lösungen dreier gleichioniger Salze drei Variable. Bei Lösungen sogenannter reziproker Salzpaare handelt es sich um vier Salze, gleichwohl hat man nur drei Variable, da das vierte Salz durch die drei anderen ausgedrückt werden kann. Um sämtliche Gemische aus Wasser und einem reziproken Salzpaare graphisch darzustellen, muß man demnach, da es sich um drei Variable handelt, eine räumliche Darstellung verwenden.

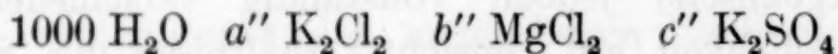
Die ältere von VAN'T HOFF benutzte Darstellungsform der Lösungen reziproker Salzpaare bezieht sich auf eine konstante Wassermenge. Wird das Salzpaar  $2\text{KCl} + \text{MgSO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$  herangezogen, so schreibt VAN'T HOFF für Gemische von Wasser und Salzen die Formeln



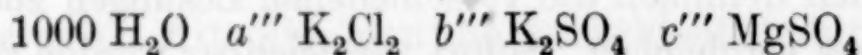
oder



mit je drei Variablen  $a, b, c$  oder  $a', b', c'$ . Es umfaßt jedoch nicht eine dieser Formeln für sich allein bei Veränderung von  $a, b$  und  $c$  sämtliche denkbaren Lösungen, sondern nur die eine Hälfte. An Stelle obiger Formeln kann auch das Formelpaar

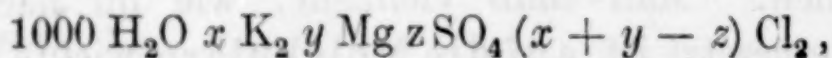


und



gesetzt werden, welches die denkbaren Lösungen in anderer Art in zwei Teile teilt. Man sieht, daß es gewisse Unbequemlichkeiten hat, die Salze in Moleküle anzugeben.

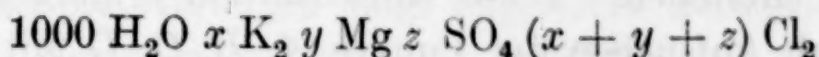
Setzt man aber





so umfaßt diese eine Formel für sich allein bei Änderung der Werte von Größen  $x, y, z$  sämtliche denkbaren Lösungen. Will man daher die Lösungen nicht in der nachher erörterten Art darstellen, sondern in der Formel eine konstante Wassermenge beibehalten, so ist diese Formel entschieden den obigen vorzuziehen.

Um nun eine räumliche Darstellung für die verschiedenen Lösungen bei Variation von  $x, y$  und  $z$  aus der Formel



zu erhalten, könnte man  $x, y$  und  $z$  zu rechtwinkligen räumlichen Koordinaten machen, was aber eine ungleichmäßige Behandlung der vier Salze des Salzpaars ergeben würde. Eine gleichmäßige Behandlung

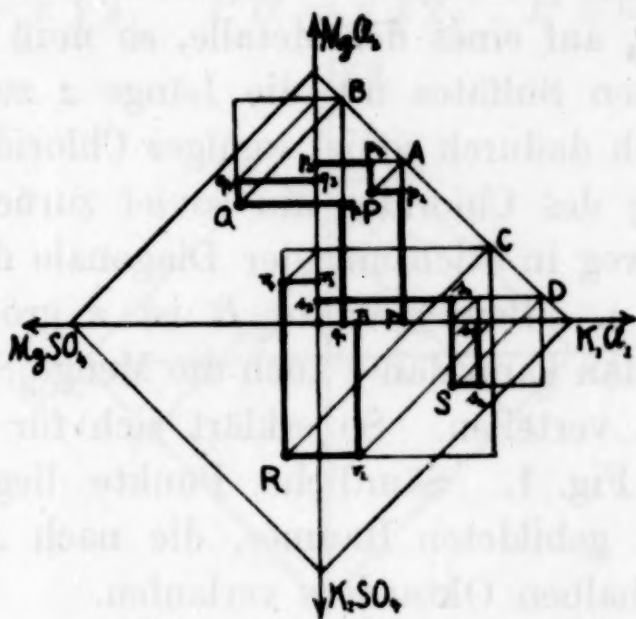


Fig. 1.

der Salze erhält man in bekannter Art, wenn man von einem Achsenkreuz ausgeht, dessen vier Richtungen den Salzen  $\text{K}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  entsprechen (Fig. 1). Der Projektionspunkt der Lösungen in der räumlichen Darstellung wird nun erhalten, indem man vom Koordinatenanfangspunkt einen Linienzug ausführt in Richtung der Achsen, wobei die verschiedenen Längen sich auf die Menge (z. B.  $a, b, c$ ) der Salze in Grammoleküle beziehen, die sich aus der Formel  $x \text{ K}_2 \ y \text{ Mg} \ z \text{ SO}_4 \ (x + y + z) \text{ Cl}_2$  bilden lassen. In diesem Projektionspunkte errichtet man alsdann auf der Projektionsebene ein Lot von der Länge der Molekülsumme der Salze und erhält so die räumliche Darstellung. Die Molekülsumme der Salze ist stets  $x + y$ , einerlei, wie man um neutrale Salze zu erhalten, die vorhandene Menge  $\text{SO}_4 \ (y)$  auf die Metalle verteilt.

Die Lage der Punkte in den verschiedenen Quadranten zeigt Fig. 1. Der Projektionspunkt liegt in  $P$ , wenn  $z$  kleiner als  $x$  und als  $y$  ist; in  $R$ , wenn  $z$  größer als  $x$  und als  $y$  ist; in  $Q$ , wenn  $x < z < y$ ; und in  $S$  wenn  $x > z > y$ . Die Punkte werden erhalten, indem man die Punkte  $A, B, C, D$  aufsucht, die zu den ebenen Koordinaten  $x$  und  $y$  gehören und dann in Richtung der Diagonalen  $AP, BQ, CR, DS$  soweit zurückgeht, daß Quadrate von der Seitenlänge  $z$  entstehen. Diese Konstruktion erklärt sich dadurch, daß man durch Aufsuchen der Punkte  $A, B, C, D$  mit den Koordinaten  $x$  und  $y$  weiter in Richtung der Salzachsen  $K_2Cl_2$  und  $MgCl_2$  gegangen ist als der Formel  $x K_2 y Mg z SO_4 (x + y - z) Cl_2$  entspricht. Man muß daher in Richtung der beiden Achsen um  $z$  wieder zurückgehen. Verteilt man nämlich zur Bildung von Sulfat die Menge ( $z$ )  $SO_4$  auf eines der Metalle, so muß man in Richtung dieses so gebildeten Sulfates um die Länge  $z$  zurückgehen, ferner hat man aber auch dadurch soviel weniger Chlorid, man muß daher auch in Richtung des Chlorides um soviel zurückgehen. Hieraus folgt der Gesamtweg in Richtung der Diagonale des Quadrates mit der Kantenlänge  $z$ . Beim Punkte  $R$  ist  $z$  größer als jeder der Werte  $x$  und  $y$ . Man kann daher auch die Menge  $SO_4$  nicht auf eines der Metalle allein verteilen. So erklärt sich für diesen Punkt die Konstruktion in Fig. 1. Sämtliche Punkte liegen innerhalb des von vier Kanten gebildeten Raumes, die nach Art eines auf der Spitze stehenden halben Oktaeders verlaufen.

Aus der Formel  $x K_2 y Mg z (SO_4) (x + y - z) Cl_2$  lassen sich je nach der Größe von  $x, y, z$  und der Verteilung von  $SO_4$  auf die Metalle folgende Gemische dreier Salze bilden:

- I. Punkt  $P$ :  $z < x$  und  $z < y$ .
  - a:  $x K_2 Cl_2 (y - z) MgCl_2 z MgSO_4$ ,
  - b:  $y MgCl_2 (x - z) K_2 Cl_2 z MgSO_4$ .
- II. Punkt  $Q$ :  $x < z < y$ .
  - a:  $x K_2 Cl_2 (y - z) MgCl_2 z MgSO_4$ ,
  - b:  $(x + y - z) MgCl_2 (z - x) MgSO_4 x K_2 SO_4$ .
- III. Punkt  $S$ :  $x > z > y$ .
  - a:  $(x + y - z) K_2 Cl_2 (z - y) K_2 SO_4 y MgSO_4$ ,
  - b:  $y MgCl_2 (x - z) K_2 Cl_2 z K_2 SO_4$ .
- IV. Punkt  $R$ :  $z > x$  und  $z > y$ .
  - a:  $(x + y - z) K_2 Cl_2 (z - y) K_2 SO_4 y MgSO_4$ ,
  - b:  $(x + y - z) MgCl_2 (z - x) MgSO_4 x K_2 SO_4$ .



Bei Benutzung der Werte unter a erhält man in der Figur die mit 1 und 2 bezeichneten Punkte, bei b die mit 3 und 4 bezeichneten.

Von den Werten unter a sind Ia und IIa sowie IIIa und IVa identisch, von denen unter b die Werte Ib und IIIb sowie IIb und IVb. Man erhält also zweimal zwei Formeln für das Mischungsverhältnis der Salze, entsprechend der früher erörterten Zerlegung der Formeln bei Benutzung von Salzen in zwei Gruppen.

Aus diesen Erörterungen folgt folgendes: Entspricht irgendeine Lösung den Werten  $x$ ,  $y$  und  $z$ , so erhält man in der Projektionsebene den Punkt  $P$  in der angegebenen Art durch den Linienzug  $OABP$ . Aus der Konstruktion folgt alsdann infolge der verschiedenen rechtwinkligen Dreiecke:

$$PG = x\sqrt{2}, \quad PH = y\sqrt{2}, \quad PB = z\sqrt{2}.$$

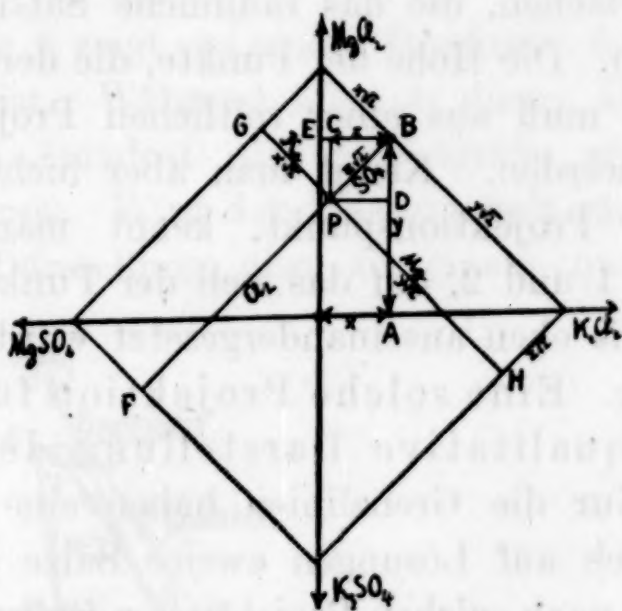


Fig. 2.

Vergrößert man daher den Maßstab um  $\sqrt{2}$ , so sind die Längen der Projektion des Punktes  $P$  auf die Kanten des Quadrates die Werte von  $K_2$ ,  $Mg$ ,  $SO_4$ ,  $Cl_2$  (Fig. 2). Es lassen sich also aus der Lage des Projektionspunktes  $P$  die Mengen dieser Salzbestandteile finden, wenn das Quadrat bekannt ist. Dieses selbst wird konstruiert aus der Summe  $x + y$  als halbe Diagonale. Aus der Figur sieht man wie bei Variation der Längen, die für  $K_2$ ,  $Mg$ ,  $SO_4$ ,  $Cl_2$  gelten, alle Salzmischungen erhalten werden, wenn die Molekülsumme ( $x + y$ ) des Salzes konstant ist: Wird eine der Längen für  $K_2$ ,  $Mg$ ,  $Cl_2$  oder  $SO_4$  zu Null, so rückt der Punkt auf die Kante des Quadrates und man hat nur eine binäre Salzmischung. Sind zwei der benachbarten Längen Null, so gelangt der Punkt in die Ecke des Quadrates. Behält umgekehrt ein bestimmter Punkt seine Lage bei und verändert sich die Größe des Quadrates, so verändert sich damit auch die Molekül-

summe der Salze. Die geringste Salzmenge, also die verdünnteste Lösung, entspricht dem Quadrate, dessen eine Kante durch den angenommenen Punkt geht. Konstruiert man also in der Projektion das Quadrat durch den gewählten Punkt so hat man ein (jetzt binäres) Salzgemisch, das die verdünnteste Lösung anzeigt, die diesem Punkt entsprechen kann. Beim Vergrößern des Quadrates treten immer mehr Salze hinzu und zwar immer in gleicher molekularer Menge  $K_2Cl_2$  und  $MgSO_4$  oder  $MgCl_2$  und  $K_2SO_4$ , denn nur dann verändert der Punkt seinen Platz nicht. Um also die Zusammensetzung einer Lösung zu kennen, muß außer dem Projektionspunkt das Quadrat bekannt sein.

Für die Sättigungsverhältnisse bestimmter Salze wird nun nach dieser räumlichen Darstellungsart fast immer nur die Horizontalprojektion angegeben. Man hat alsdann Punkte, Kurven und dazwischenliegende Flächen, die das räumliche Sättigungsbild in Projektion wiedergeben. Die Höhe der Punkte, die der gelösten Molekülsumme entspricht, muß aus einer seitlichen Projektion oder einer Tabelle gefunden werden. Kennt man aber nicht diese Größe für einen bestimmten Projektionspunkt, kennt man also nicht das Quadrat der Figg. 1 und 2, auf das sich der Punkt bezieht, so weiß man auch nicht, wie eben auseinandergesetzt wurde, die Zusammensetzung der Lösung. Eine solche Projektion für sich gibt also nur eine mehr qualitative Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse. Nur die Grenzlinien haben eine quantitative Bedeutung, da sie sich auf Lösungen zweier Salze beziehen.

Man kann also nach solchen Projektionen für gemischte Lösungen keine Berechnungen ausführen. Insbesondere sind Teile der Figur, die zur speziellen Betrachtung herausgeschnitten werden, für sich allein, immer nur qualitativer Natur. Dieses ist ein großer Nachteil der Darstellung.

An Stelle dieser räumlichen Darstellungsform habe ich eine andere vorgeschlagen.<sup>1</sup> welche sich auf folgende Formel gründet:  $100\ m\ (H_2O)\ p\ Mg\ (100 - p)\ K_2\ r\ SO_4\ (100 - r)\ Cl_2$ . Es sind also drei Variable  $m$ ,  $p$ ,  $r$  vorhanden, so daß sich, wie selbstverständlich, wieder bei Variation dieser Größen eine räumliche Darstellung ergibt. Diese ermöglicht es nun, in der Horizontalprojektion eine quantitative ebene Darstellung zu erhalten, in der jeder Punkt eine ganz bestimmte Bedeutung hat. Es entspricht einem bestimmten Mischungsverhältnis der trockenen, wasserfreien Salze. Die Höhe der verschiedenen Punkte im Raume gemessen durch  $m$  gibt die Menge Wasser an, die zu einer bestimmten Lösung dieses Salzgemenges führt.

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **21** (1906), 132—157.



Die seitliche Projektion des räumlichen Modelles gibt also die eigentliche Löslichkeit an. Löslichkeit und Mischungsverhältnis der Salze sind also durch die zwei Projektionen scharf voneinander geschieden. Die Variation von  $r$  und  $p$  zwischen Null und

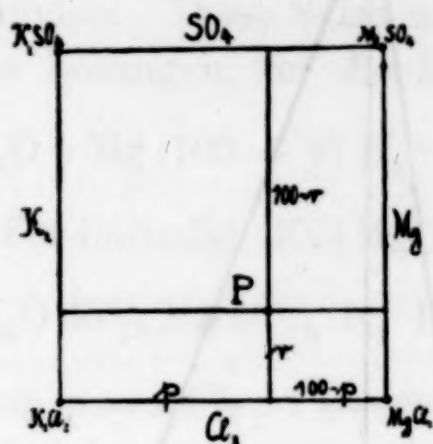


Fig. 3.

100 führt, wie Fig. 3 zeigt, zu einem Quadrate, das dem der früheren Figuren ähnlich ist. Während aber in dieser Darstellung die Projektion stets ein Quadrat gleicher Größe ergibt, verändert sie sich bei der anderen. Wird der Wassergehalt räumlich aufgetragen, so führt diese Darstellung also zu einem quadratischen Prisma.

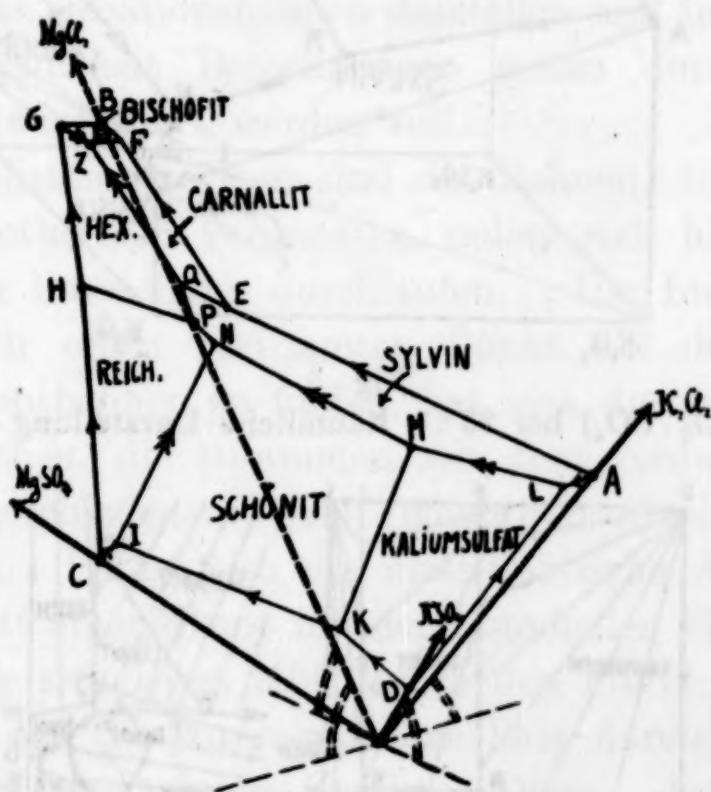


Fig. 4.

( $K_2 \cdot Mg$ ) ( $Cl_2 \cdot SO_4$ ) bei  $25^\circ$ . Räumliche Darstellung nach VAN'T HOFF.

In den Figg. 4 u. 5 sind zum Vergleich die Löslichkeitsverhältnisse des Salzpaars ( $K_2 \cdot Mg$ ) ( $Cl_2 \cdot SO_4$ ) bei  $25^\circ$  dargestellt, wie sie sich nach den Untersuchungen VAN'T HOFFS ergeben. Die Figuren geben die räumlichen Modelle in projektiver Darstellung

wieder. Je höher in der VAN'T HOFFSchen Darstellung der Fig. 4 ein Punkt des Modelles liegt, umso größer ist die Löslichkeit des

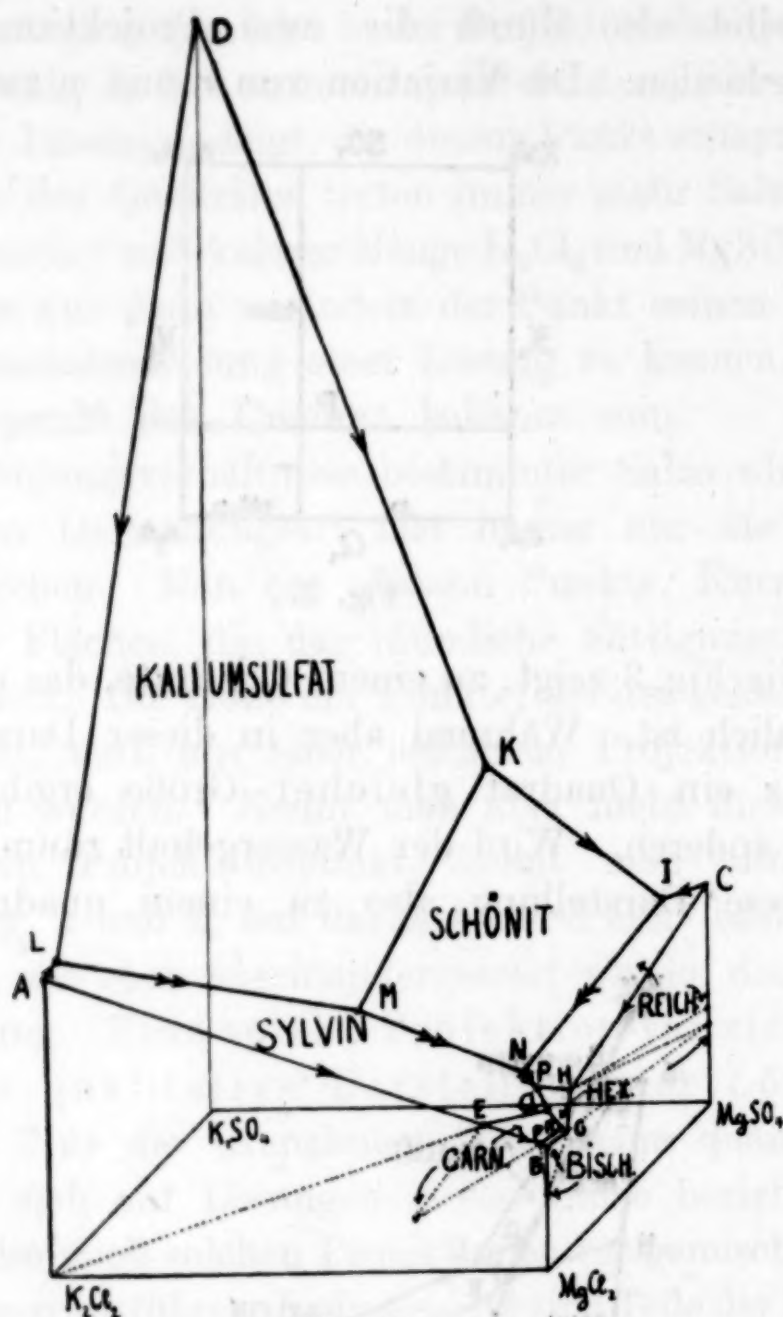


Fig. 5.

$(K_2 \cdot Mg)(Cl_2 \cdot SO_4)$  bei 25°. Räumliche Darstellung im Prisma.

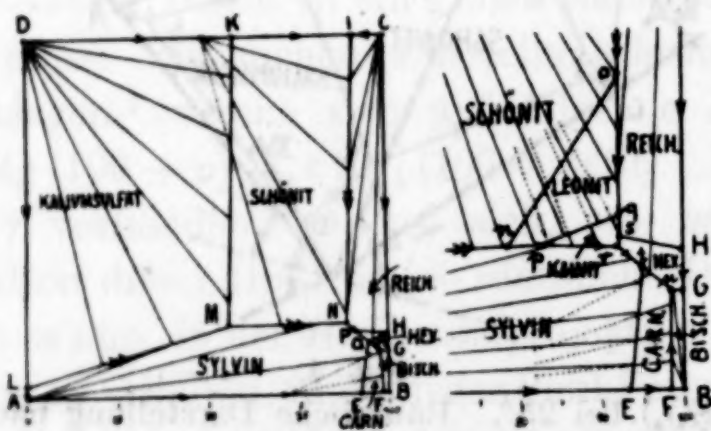
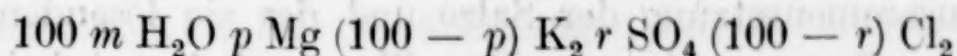


Fig. 6 und 7. Projektionen.

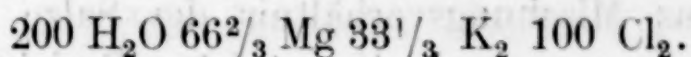
betreffenden Salzgemisches, während in Fig. 5 umgekehrt die verdünntesten Lösungen am höchsten liegen. Von dieser ist in Fig. 6 die Horizontalprojektion angegeben.



Nach neueren Untersuchungen kommen auch dem Kainit und Leonit kleine Ausscheidungsgebiete zu, wie sie in Fig. 7 in vergrößertem Maßstabe gezeichnet sind. In der Fig. 5 sind auch die Punkte für einige Salze eingezeichnet und mit den Eckpunkten der zugehörigen Ausscheidungsgebiete verbunden. Diese Salze müssen, wenn sie wasserhaltig sind, ebenso wie Lösungen auf die Formel



umgerechnet worden. Für Carnallit ( $\text{KCl MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) ergibt sich z. B.



Es ist also  $m = 2$  und  $p = 66\frac{2}{3}$ . Dieses ergibt die gezeichnete Lage für den Carnallitpunkt in der Fig. 5. Auch für die andere Darstellungsform (Fig. 4) lassen sich die Punkte auffinden, die den Salzen entsprechen, wenn die Formel benutzt wird, auf der sich das Modell aufbaut. Hier liegen die Salze ohne Kristallwasser unendlich weit weg, während bei meiner Darstellung der Punkt, der das reine Wasser darstellt, unendlich hoch liegt.

Ein großer Vorzug der neueren Darstellung liegt in der Art wie sich die Kristallisationsbahnen darstellen und in der sich daraus ergebenden Möglichkeit Berechnungen genau durchzuführen, wie später genauer ausgeführt werden soll.

Die Kristallisationsbahnen sind die Bahnen, die die gesättigten Lösungen bei isothermen Verdunsten, indem sich hierbei Salze ausscheiden, in der Darstellung durchlaufen. Um für eine bestimmte Lösung, also für einen bestimmten Punkt auf den Modellen die Kristallisationsbahnen zu finden, hat man die Lösungen auf dem Modell aufzusuchen, die zusammen mit dem verdunsteten Wasser und dem ausgeschiedenem Salz (oder Salzen) die ursprüngliche Lösung ergeben. Es ist also die mathematische Aufgabe zu lösen den Durchschnitt einer Ebene mit der räumlichen Fläche des Modells aufzusuchen, die sich legen läßt, durch den Punkt, der das Wasser darstellt, den, der das ausgeschiedene Salz darstellt und den auf dem Modelle angenommenen Punkt. Diese, das Modell durchschneidende Ebene steht in meiner Darstellung stets auf der Projektionsebene senkrecht, die Durchschnitte mit dem räumlichen Modell sind daher Kurven, die in der Projektionsebene stets gerade Linien ergeben. In der älteren Darstellung haben diese Ebenen die verschiedensten Lagen zur Projektionsebene. Die Durchschnittskurven mit dem räumlichen Modell sind daher auch schwieriger

auf die horizontale Ebene zu projizieren, außerdem sind es auch im allgemeinen keine geraden Linien. Dadurch sind Berechnungen schwieriger auszuführen und oft weniger genau.<sup>1</sup>

Die scharfe Trennung der neueren Darstellungsart in Mischungsverhältnis der Salze und eigentliche Löslichkeit hat auch in analytischer Beziehung Vorteile. Analytisch besitzt die Bestimmung der Zusammensetzung der Salze und des sie lösenden Wassers nur geringen Zusammenhang. Der Wassergehalt wird immer (direkt oder indirekt) gesondert bestimmt. Dadurch kommt es manchmal vor, daß das Mischungsverhältnis der Salze sehr genau, der Wassergehalt nur ungenau bestimmt ist. Bezieht man sich nun auf die ältere VAN'T HOFFsche Formel mit konstantem Wassergehalt, so wird die Ungenauigkeit der Bestimmung des Wassers auch auf die Salzangaben übertragen und in die ganze graphische Darstellung hineingebracht. Bei der anderen Darstellung dagegen bleibt die Genauigkeit der einen Bestimmung auch in dem einen Teil der Darstellung, während die ungenauere Bestimmung vollständig durch den zweiten Teil ( $m \text{ H}_2\text{O}$ ) ausgedrückt wird. Bei Umrechnung der in folgenden angegebenen Untersuchungen konnte ich einige Male solche Lösungen finden.<sup>2</sup>

#### 4. Veränderung des Modells mit der Temperatur.

Wenn eine andere Temperatur als  $25^\circ$  gewählt wird, so verändert sich das Sättigungsbild der Salzgemische ( $\text{K}_2 \cdot \text{Mg}$ ) ( $\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_4$ ). In jedem Falle ist es ein zusammenhängendes Flächengebilde, das in der einen Darstellungsart zwischen den vier Achsen, in der anderen in dem quadratischen Zylinder liegt. Übersieht man das Gesamtbild zwischen zwei Temperaturen, so kann man sich die Flächen für die verschiedenen Temperaturen wie Schachteln übereinandergelegt vorstellen und erhält ein räumliches Gebilde, welches von den Flächen begrenzt wird, die für die Grenztemperaturen gelten. Das Ausscheidungsgebiet eines bestimmten Salzes für verschiedene Temperaturen ist jetzt dargestellt durch ein räumliches von verschiedenen Flächen begrenztes Gebilde. Für die Grenzsätze hat dieser Körper auch die zwischen den Achsen liegenden Grenzflächen als Begrenzungsflächen. Die Körper, die den verschiedenen

<sup>1</sup> So konnte ich z. B. graphisch und rechnerisch nachweisen, daß die von VAN'T HOFF als Übergangslinie gezeichnete Grenzkurve  $S T$  in Wirklichkeit eine Kristallisationsbahn ist. *Z. anorg. Chem.* 2 (1906), 150.

<sup>2</sup> Z. B. wahrscheinlich Punkt  $W$  der Löslichkeit bei  $55^\circ$ .



Salzen entsprechen, füllen den Raum zwischen den beiden Begrenzungsflächen, die für die Grenztemperaturen gelten, zusammenhängend aus. Nach der Phasenregel stoßen von diesen verschiedenen Körpern in dem angegebenen Raume in einem Punkte höchstens vier Körper zusammen. Einer Grenzkurve im Innern des Raumes sind höchstens drei Körper, auf der Grenzebene höchstens zwei Körper benachbart. Um die Veränderungen für die verschiedenen Temperaturen überblicken zu können, muß man die Grenzflächen und Grenzkurven auf verschiedene Ebenen projizieren.

Es leuchtet ein, daß ein solcher Überblick für die ältere Darstellung erheblich schwerer zu erhalten und auch nicht so anschaulich

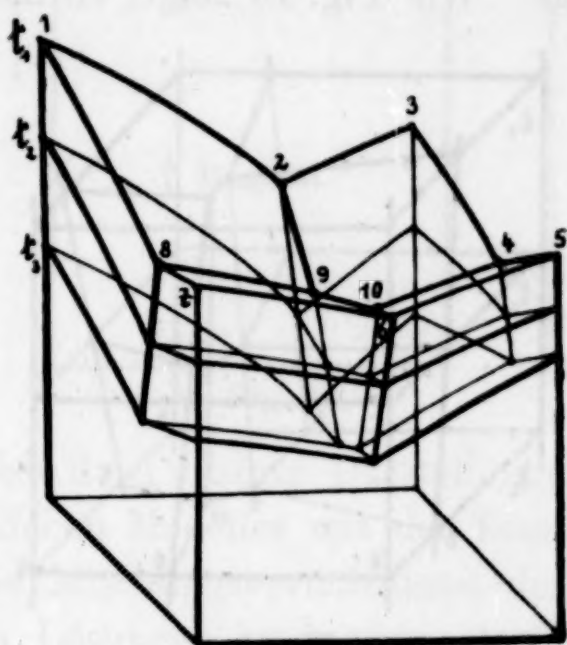


Fig. 8.

ist. Im folgenden soll daher nur noch die neue Darstellungsart betrachtet werden.

Die Fig. 8 stellt schematisch den einfachsten Fall dar, der sich bei Lösungen reziproker Salzpaare ergeben kann. Gezeichnet sind drei Flächengebilde, die für drei Temperaturen gelten sollen. Für jede Temperatur sind 10 Punkte vorhanden, die Lösungen bestimmter Art darstellen. Die Lösungen 9 und 10 beziehen sich auf die gleichzeitige Anwesenheit dreier Bodenkörper: 2, 4, 6 und 8 sind Lösungen binärer Salzgemenge und 1, 3, 5 und 7 der vier Salze des reziproken Salzpaars. Alle verändern ihren Wassergehalt also ihre Höhe mit der Temperatur, bei den Lösungen 2, 4, 6, 8, 9 und 10 verändert sich auch das Mischungsverhältnis der Salze. Die Projektion der Punkte auf die Horizontalebene zeigt diese Veränderung der Zusammensetzung der gelösten Salzgemenge an.

Nimmt man nun senkrecht zur Projektionsebene die Temperatur als Ordinate, so erhält man eine neue räumliche Darstellung (Fig. 9), welche die Veränderung des Mischungsverhältnisses der Bodenkörper mit der Temperatur anzeigt. In dieser Darstellung ist also der Wassergehalt der Lösungen vernachlässigt. Um für bestimmte Untersuchungen, wie solche später noch angegeben werden, der gelösten Salzmengen die Änderung mit der Temperatur quantitativ angeben zu können, projiziert man die räumliche Fig. 9 auf die beiden Seitenebenen. Man erhält alsdann zwei ebene Darstellungen, von denen die eine die Veränderung des Mischungsverhältnisses der in den Salzen enthaltenen Metalle, die andere der Säureradikale anzeigt. Wie Fig. 10 zeigt, enthält diese Darstellung

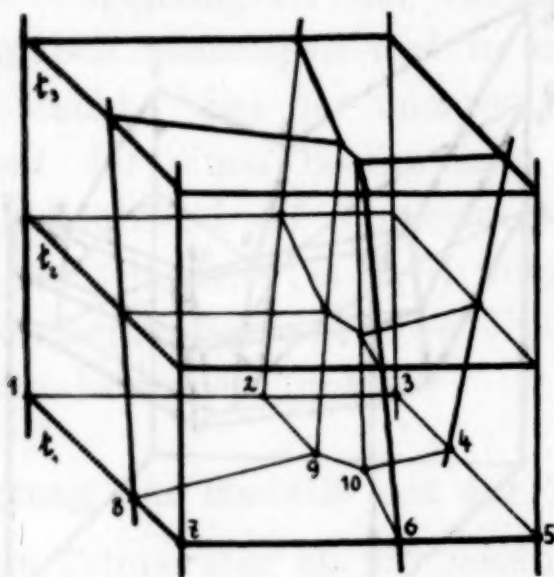


Fig. 9.

naturgemäß auch die Mischungsänderung der einfacheren binären Salzgemische mit der Temperatur. Außer den Eckpunkten sind also in diesem einfachsten Falle noch die Veränderungen der Lage von 6 Punkten festzustellen, die demnach für die verschiedenen Temperaturen für 6 Kurven ergeben. Bei komplizierten Systemen kann sich diese Zahl erheblich vergrößern. Um nicht zu unübersichtliche Bilder zu erhalten, ist es daher praktisch, die Lösungen der binären Salzgemische für sich zu konstruieren und von der räumlichen Darstellung nur die Veränderung der Punkte anzugeben, die sich auf drei Salze beziehen (Punkte 9 und 10).

Um nun den Wassergehalt, also die eigentliche Löslichkeit der Salzmenge in einer Ebene darzustellen, projiziert man die für eine bestimmte Temperatur geltende Raumfigur mit  $H_2O$  als Höhe zunächst auf eine Seite und diese wieder auf eine Kante. Wie Fig. 10 zeigt, erhält man so für eine bestimmte Temperatur in diesem einfachsten Falle 10 Punkte. Wählt man nun als Abszisse einer ebenen Darstellung



die Temperatur, so bilden sich 10 Kurven aus, welche für diesen einfachsten Fall der reziproken Salzpaare die Löslichkeit angeben. Auch hier kann man der besseren Deutlichkeit halber die Sättigungskurven der einfachen Salze und binären Salzgemenge gesondert darstellen.

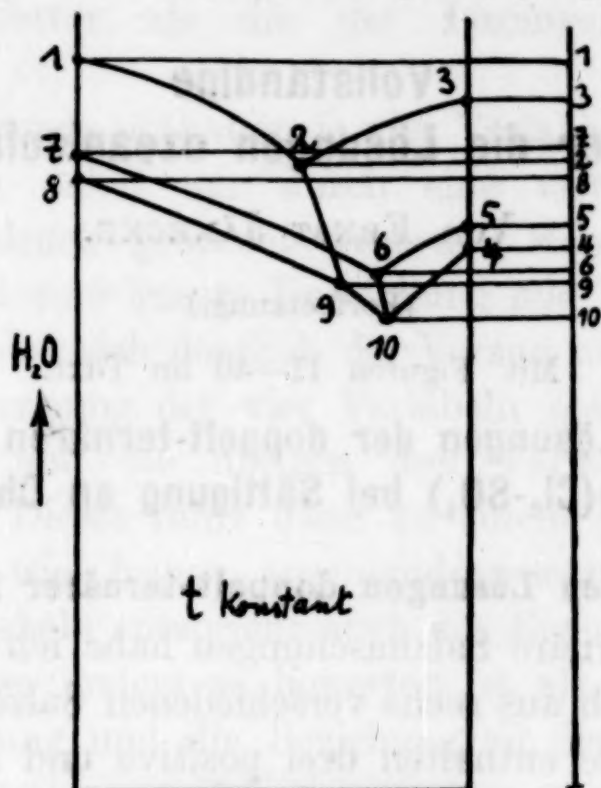


Fig. 10.

Es umfassen also drei ebene Darstellungen die gesamte Veränderung des räumlichen Modelles mit der Temperatur. Zwei geben die Veränderung des Mischungsverhältnisses der anhydrischen Salzbestandteile in den Lösungen und zwar eine die Metalle und die andere die Säureradikale. Die dritte Darstellung umfaßt die Veränderung des Wassergehaltes mit der Temperatur.

Diese Art die gesamte Darstellung der vier Variablen (nämlich Temperatur, Wassergehalt, Mischungsverhältnis der Metalle und der negativen Salzradikale in den Lösungen) zu zerlegen, ist am übersichtlichsten. Es wäre natürlich auch möglich, die Beziehung der Variablen anders darzustellen.

In einer späteren Mitteilung werden einige untersuchte Systeme in dieser Art angegeben werden.

#### Zusammenfassung.

Vergleich der Darstellungsarten gesättigter Lösungen reziproker Salzpaare nach der älteren und der von mir im Jahre 1906 vorgeschlagenen Methode. Anwendung auf das Salzpaar  $(K_2 \cdot Mg)(Cl_2 \cdot SO_4)$ .

(Fortsetzung folgt.)

**Hannover, Kgl. Technische Hochschule.**

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Februar 1917.

## Vollständige Übersicht über die Lösungen ozeanischer Salze. II.

Von ERNST JÄNECKE.

(Fortsetzung.)

Mit Figuren 11—40 im Text.

### B. Über die Lösungen der doppelt-ternären Salzgemische (Na<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>-Mg)(Cl<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>) bei Sättigung an Chlornatrium.

#### 1. Die gesättigten Lösungen doppelt-ternärer Salzmischungen.

Als doppelt-ternäre Salzmischungen habe ich solche Mischungen bezeichnet<sup>1</sup>, die sich aus sechs verschiedenen Salzen zusammensetzen lassen. Diese Salze enthalten drei positive und zwei negative oder drei negative und zwei positive Ionen, so daß man zwei ternäre Mischungen bilden kann. Hierdurch ist der Ausdruck doppelt-ternär erklärt.

Ein solches Salzgemisch erhält man z. B., wenn man dem reziproken Salzpaar (K<sub>2</sub>. Mg) (Cl<sub>2</sub>. SO<sub>4</sub>) noch Chlornatrium oder Natriumsulfat hinzufügt. Das doppelt-ternäre Salzgemisch kann mit (Na<sub>2</sub>. K<sub>2</sub>. Mg) (Cl<sub>2</sub>. SO<sub>4</sub>) bezeichnet werden.

In Formeln kann man jetzt die Löslichkeit wieder in doppelter Art angeben: Entweder man bezieht sich auf eine konstante Wassermenge und erhält dann die Formel

$$1000 \text{ H}_2\text{O} (w \text{ Na}_2 x \text{ K}_2 y \text{ Mg}) (z \text{ SO}_4 (w + x + y - z) \text{ Cl}_2)$$

oder man bezieht sich auf eine variable Wassermenge und bekommt

$$100 m \text{ H}_2\text{O} (100 - p - q) \text{ Na}_2 p \text{ Mg } q \text{ K}_2 r \text{ SO}_4 (100 - r) \text{ Cl}_2.$$

Für  $w = 0$  oder  $p + q = 100$  gehen die beiden Formeln in die früheren für Lösungen des reziproken Salzpaars (K<sub>2</sub>. Mg) (Cl<sub>2</sub>. SO<sub>4</sub>) über. Wollte man sich in der ersten Formel direkt auf Salze beziehen, so könnte man nicht mit einer Formel auskommen um alle denkbaren Salzgemische zu umfassen, sondern müßte eine Reihe von Formeln gebrauchen.

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 53 (1907), 313. Gesättigte Salzlösungen 1908, 174—179.



Das Salzgemisch  $(\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{Mg}) (\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_4)$  umfaßt als Grenzfall die drei reziproken Salzpaare  $(\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2) (\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_4)$ ,  $(\text{Na}_2 \cdot \text{Mg}) (\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_4)$  und  $(\text{K}_2 \cdot \text{Mg}) (\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_4)$ , sowie die ternären Gemische  $(\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{Mg}) \text{Cl}_2$  und  $(\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{Mg}) \text{SO}_4$ . Die Löslichkeitsbeziehungen sind demnach erheblich komplizierter als die der Lösungen des Salzpaars  $(\text{K}_2 \cdot \text{Mg}) (\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_4)$ .

Die beiden Formeln enthalten je vier Variabeln. Alle denkbaren Lösungen könnten daher nur durch eine vierdimensionale Darstellung zum Ausdruck gebracht werden. Man kann aber durch eine räumliche und eine lineare Darstellung alle Löslichkeitsverhältnisse umfassen, wobei sich deutlich der Vorzug meiner Darstellungsart zeigt. Die Trennung der vier Variabeln geschieht hier, indem der Wassergehalt und die übrigen drei Variablen für sich betrachtet werden. Dieses führt dann zu einem gleichseitigem dreiseitigem Prisma, wie früher auseinandergesetzt wurde.<sup>1</sup> Diese Trennung der Variablen entspricht auch der Eigenart von Lösungen, wo doch das Wasser anders zu bewerten ist als die gelösten Salze. Auf diese Darstellung und die Beziehung zu den Lösungen soll in einer späteren Mitteilung weiter eingegangen werden.

## 2. Die Lösungen von $(\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{Mg}) (\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_4)$ bei Sättigung an Chlornatrium.

Aus der vierdimensionalen Darstellung, die nötig wäre um alle denkbaren Lösungen eindeutig darzustellen, kann man zu einer dreidimensionalen, also räumlichen Darstellung gelangen, indem man dem System bestimmte Bedingungen auferlegt. Diese Bedingungen können mathematischer oder physikalischer Art sein. Man könnte z. B. eine räumliche Darstellung gewinnen für Lösungen, die immer die gleiche Menge eines der Salze enthalten.

Sehr umfassend sind von VAN'T HOFF und seinen Schülern die Lösungen untersucht, die stets an Chlornatrium gesättigt sind. Durch diese physikalische Bedingung ist es möglich in einer räumlichen Darstellung für eine bestimmte Temperatur alle möglichen Lösungen anzugeben, wenn der Gehalt an Chlornatrium hierbei nicht berücksichtigt wird. Dieses läßt sich in folgender Art auseinandersetzen:

### a. Die Darstellungsart nach VAN'T HOFF.

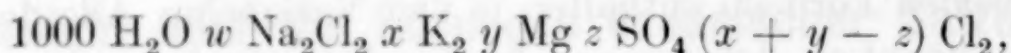
Die Lösungen in dieser Darstellungsart kann man, wie gezeigt, auf die Formel

$$1000 \text{ H}_2\text{O } w \text{ Na}_2 \text{ } x \text{ K}_2 \text{ } y \text{ Mg } z \text{ SO}_4 (w + x + y - z) \text{ Cl}_2.$$

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 54 (1907), 3/9; vgl. Entst. d. Kalisalzlager 1915, S. 2.

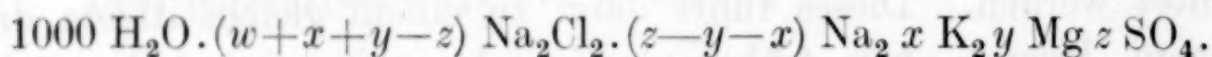
zurückführen. Diese Formel soll sich immer auf gesättigte Chlornatriumlösungen beziehen und dessen Gehalt für die räumliche Darstellung unberücksichtigt gelassen werden. Nun umfaßt obige Formel auch Lösungen, die soviel  $\text{SO}_4$  enthalten, daß  $z > x + y$  ist. Es lassen sich darum zwei Fälle unterscheiden.

Wenn erstens  $z < x + y$  ist, so kann man die Formel schreiben:

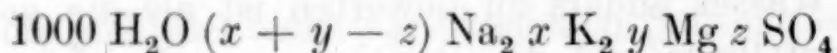


man hat also Lösungen des reziproken Salzpaares  $(\text{K}_2 \cdot \text{Mg}) (\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_4)$  bei Sättigung an Chlornatrium. Die Darstellungsart ist, da die Menge  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  nicht mit hierzu herangezogen wird, dieselbe wie früher.

Im zweiten Fall  $z > x + y$  muß man die Formel zerlegen in



Bei Vernachlässigung der Chlornatriummenge  $(w + x + y - z) \text{ Na}_2\text{Cl}_2$  hat man



also die Lösungen des gleichionigen Salzgemenges  $(\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{Mg})\text{SO}_4$ . Die Variablen  $x$ ,  $y$  und  $z$  sind dieselben wie vorher. Die Auffindung eines bestimmten Punktes kann also auf diese Variablen zurückgeführt werden. Es ist daher möglich, dieselbe Darstellungsart wie für das reziproke Salzpaar  $(\text{K}_2 \cdot \text{Mg}) (\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_4)$  zu benutzen. Da jetzt  $z > x + y$  ist, liegen nach der früher gegebenen Konstruktion (Fig. 1, S. 165) die Punkte für eine bestimmte Summe  $x + y$  über die Kantenseite  $(\text{K}_2 - \text{Mg})\text{SO}_4$  hinaus in Richtung der Diagonalen der Quadrate mit  $z$  als Kante. Mit wachsendem  $z$  nimmt die Menge von  $(\text{K}_2\text{Mg})\text{SO}_4$  ab, von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu. Das Salz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  selbst liegt entsprechend der Formel  $1000 \text{ H}_2\text{O} \propto \text{Na}_2\text{SO}_4$  unendlich weit weg in Richtung der Diagonale.

Sämtliche möglichen Salzlösungen werden also bei Nichtberücksichtigung des  $\text{NaCl}$  umfaßt von einem Raume, der von drei vom Koordinatenanfangspunkt ausgehenden Geraden begrenzt ist. Eine dieser  $(\text{Na}_2\text{SO}_4)$  liegt in der Projektionsebene, die beiden anderen  $(\text{K}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{MgCl}_2)$  erstrecken sich in dem Raum unter einen Winkel von  $90^\circ$  mit der Projektionsebene. Untereinander schließen diese räumlichen Koordinaten je zwei Winkel von  $120^\circ$  und einen von  $60^\circ$  ein. Auf den drei begrenzenden Kanten liegen unendlich weit entfernt die Salze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{MgCl}_2$ .

Wie hiermit gezeigt, umfaßt die Darstellung die des reziproken



Salzpaares  $(K_2 \cdot Mg)(Cl_2 \cdot SO_4)$  und der ternären Gemische  $(Na_2 \cdot K_2 \cdot Mg)SO_4$ . Das räumliche Bild ist darum einheitlich, weil durch die Bedingung der Sättigung an NaCl ein kontinuierlicher Übergang in der Berührungsfläche dieser beiden Systeme entsteht.

Die begrenzenden Flächen dieser Darstellung enthalten die Systeme, die entweder kein Mg,  $K_2$  oder  $SO_4$  enthalten, soweit es sich um an Chlornatrium gesättigte Lösungen handelt. Diese Ebenen umfassen also Teile der Salzlösungen von  $(Na_2Mg)(Cl_2SO_4)$ ;  $(Na_2K_2)(Cl_2SO_4)$  und  $(Na_2K_2Mg)Cl_2$ .

Die räumliche Darstellung der Lösungen ergibt eine Projektionsfigur auf die Horizontalebene, die meistens allein dargestellt wird. Ebenso wie für die früher angegebene Projektionsfigur der Salzlösungen  $(K_2 \cdot Mg)(Cl_2 \cdot SO_4)$  sind aber aus dieser Figur für sich keine quantitativen Beziehungen abzuleiten. Nur in Verbindung mit einer Darstellung oder Tabelle der Höhenangaben der einzelnen Punkte in der räumlichen Figur ist dieses möglich.

#### b. Die Darstellungsart im dreiseitigen Prisma.

Die von mir im Jahre 1906 vorgeschlagene Darstellungsart trennt die Variable, die den Wassergehalt angibt von den Variablen, die das Mischungsverhältnis der Salze angeben. Sämtliche Salzgemische  $(Na_2 \cdot K_2 \cdot Mg)(Cl_2 \cdot SO_4)$  sind durch ein dreiseitiges Prisma darstellbar (l. c.). Bei einer bestimmten Temperatur liegen die dem Mischungsverhältnis der Salze entsprechenden, an den verschiedenen Salzen gesättigten Lösungen, wenn immer gleichzeitig an Chlornatrium Sättigung herrscht, auf Flächen innerhalb des Prismas.<sup>1</sup> Die Flächen sind begrenzt von Kanten und Ecken. Bei Projektion dieser aus dem Eckpunkte heraus, der Chlornatrium darstellt auf eine Dreiecksebene gebildet aus den Punkten  $Na_2SO_4$ ,  $K_2Cl_2$  und  $MgCl_2$  erhält man eine Abbildung sämtlicher gesättigter Lösungen auf dieser Dreiecksfläche. Die räumliche Darstellung ist zu einer ebenen geworden, aus der das Mischungsverhältnis abgesehen vom NaCl abzulesen ist. Auf diese Beziehungen im Prisma soll in einer späteren Mitteilung zurückgekommen werden.

Bezieht man sich unter Vernachlässigung des Wassergehaltes auf die allgemeine Formel der Löslichkeit, so hat man drei Variable.

<sup>1</sup> Vgl. Fig. 6 u. 7, *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 325 u. 326. Gesättigte Salzlösungen Figg. 152, 153.

Wenn der Gehalt an Natrium gesondert geschrieben wird, so kann man drei neue Variable  $s$ ,  $t$  und  $u$  einführen und schreiben

$$s \text{ Na}_2 t \text{ Mg } u \text{ K}_2 (100 - t - u) \text{ SO}_4 (s + 2(t + u) - 100) \text{ Cl}_2.$$

Diese Formel geht aus der früheren

$$(100 - p - q) \text{ Na}_2 p \text{ Mg } q \text{ K}_2 r \text{ SO}_4 (100 - r) \text{ Cl}_2$$

hervor, wenn  $p$ ,  $q$  und  $r$  jeweils multipliziert werden mit  $\frac{100}{p + q + r}$  wodurch die Zahlenwerte für  $\text{Mg}$ ,  $\text{K}_2$  und  $\text{SO}_4$  addiert 100 ergeben. Es ist also

$$\begin{aligned} & s \text{ Na}_2 t \text{ Mg } u \text{ K}_2 (100 - t - u) \text{ SO}_4 (s + 2(t + u) - 100) \text{ Cl}_2 \\ &= \frac{100}{p + q + r} ((100 - p - q) \text{ Na}_2 p \text{ Mg } q \text{ K}_2 r \text{ SO}_4 (100 - r) \text{ Cl}_2). \end{aligned}$$

Die Formel mit den Variablen  $s$ ,  $t$  und  $u$  kann man zerlegen in

$$1. \quad s \text{ Na}_2 \text{Cl}_2 t \text{ Mg } u \text{ K}_2 (100 - t - u) \text{ SO}_4 (2(t + u) - 100) \text{ Cl}_2$$

oder

$$2. \quad (s + 2(t + u) - 100) \text{ Na}_2 \text{Cl}_2 \cdot (100 - 2(t + u) \text{ Na}_2 \cdot t \text{ Mg} \cdot u \text{ K}_2 \cdot (100 - t - u) \text{ SO}_4,$$

und zwar gilt die erste Formel, wenn der Gehalt an  $\text{Cl}_2$  den an  $\text{Na}_2$  überwiegt, also wenn

$$s + 2(t + u) - 100 > s \quad \text{oder} \quad t + u > 50$$

und die zweite Formel, wenn das umgekehrte der Fall ist, also

$$t + u < 50.$$

Man hat also auch hier die Trennung in das reziproke Salzpaar  $(\text{Mg} \cdot \text{K}_2)(\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_4)$  und die ternären Mischungen  $(\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{Mg}) \text{SO}_4$ . Vernachlässigt man nun, gerade wie bei der VAN'T HOFFSchen Darstellungsart den  $\text{NaCl}$ -Gehalt, so hat man nur noch die beiden Variablen  $t$  und  $u$ , die einzeln einen Wert zwischen 0 und 100 haben können. In bekannter Art erhält man aus  $t$  und  $u$  ein reguläres Dreieck, das alle zusammengehörenden Werte umfaßt. In diesem ebenen Dreieck sind also jetzt — bei Vernachlässigung von  $\text{NaCl}$  — alle möglichen Gemische der Salze  $(\text{K}_2 \cdot \text{Mg})(\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_4)$  und  $(\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{Mg}) \text{SO}_4$  enthalten. Zu einer Darstellung der Lösungen dieser Salze kommt man wieder, indem man den Wassergehalt als Ordinate aufträgt. In folgendem soll zunächst nur die Veränderung der Löslichkeitsfigur betrachtet werden, wie sie sich ohne Berück-



sichtigung des Wassergehaltes ergibt, was erst später auseinander-gesetzt werden soll. Erörtert werden soll also die Veränderung der Projektionsfigur des Löslichkeitsmodelles mit der Temperatur.

Ebenso wie der Wassergehalt soll auch der Gehalt an dem nicht mit berücksichtigten Chlornatrium später berücksichtigt werden. Durch die Nichtberücksichtigung desselben erhält man sowohl bei dieser räumlichen Darstellung wie bei der von VAN'T HOFFschen naturgemäß eine nicht ganz richtige Vorstellung der Löslichkeitsverhältnisse, besonders bei den Lösungen, die viel NaCl gelöst enthalten. Dies ist besonders bei den sulfatreichen Salzgemischen der Fall. Die gelösten NaCl-Mengen müssen daher noch in einer besonderen Darstellung berücksichtigt werden, wenn diese vollständig sein soll. Bei vielen Anwendungen der Untersuchungen sind sie von geringerer Bedeutung.

Besonders wichtig ist es, daß die Untersuchung ergeben hat, daß sämtliche möglichen Salze mit alleiniger Ausnahme von Kaliumsulfat gleichzeitig mit NaCl als Bodenkörper auftreten können.

Hierdurch sind alle wichtigen Lösungen bis auf die, die  $K_2SO_4$  als Bodenkörper enthalten, in der auseinandergesetzten Art darzustellen.

### 3. Die Darstellung ohne Berücksichtigung des Wassergehaltes.

Wird das Modell der Löslichkeitsverhältnisse der Salzgemische  $(Na_2 \cdot K_2 \cdot Mg)(Cl_2 \cdot SO_4)$  bei Sättigung an Chlornatrium, das für eine bestimmte Temperatur gilt, auf die Horizontalebene projiziert, so erhält man die Darstellung in einem ebenen Dreieck. Die Veränderung dieses Dreiecks mit der Temperatur soll zunächst angegeben werden. Nach den Untersuchungen VAN'T HOFFS und seiner Schüler kennt man jetzt das Bild der Sättigung für  $0^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $55^\circ$  und  $83^\circ$  quantitativ genau. Für die Grenzlösung sind außerdem noch einige Löslichkeiten bei anderen Temperaturen bekannt, ebenso noch einige Lösungen im Innern des Gebietes. Außerdem kennt man in den meisten Fällen genau die Temperaturen, bei denen Salze als Bodenkörper verschwinden oder sich bilden und bei denen eine Änderung in der Art der Bodenkörper der gesättigten Lösungen auftritt. Diese Angaben sind hinreichend, um einen vollständigen Überblick über alle dazwischenliegende Temperaturen zu gewinnen. Es ist sogar möglich, über die Grenztemperaturen  $0^\circ$  und  $83^\circ$  hinaus zu extrapolieren, wobei besonders die bei höherer Temperatur gesättigten Lösungen Interesse haben.

In folgendem ist zum ersten Male ein vollständiger Überblick über alle Temperaturen von  $0^{\circ}$ — $120^{\circ}$  gegeben. Bei der Zusammenstellung mußte der Übergang zwischen den einzelnen Temperaturdarstellungen kontinuierlich geschehen. Die Vereinigung der einzelnen Zahlenangaben zu einem Gesamtbilde machte erhebliche Mühe. Nur wenige der untersuchten Lösungen ließen sich nicht genau der Darstellung anpassen. Bei Nachprüfung der Löslichkeit werden sich hierfür vermutlich andere Zahlenwerte ergeben. Auffallend ist, daß die die verschiedenen Felder begrenzenden Kurven meistens gerade Linien sind, manchmal zeigen sie eine geringe Krümmung, Kurven doppelter Krümmung werden kaum erhalten.

Der dreiseitige Zylinder, der die Veränderung der Lösungen mit der Temperatur angibt, umfaßt als Grenzflächen die Lösungen  $(\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{Mg})\text{Cl}_2$ ,  $(\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2)(\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_4)$  und  $(\text{Na}_2 \cdot \text{Mg})(\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_4)$ , die zunächst dargestellt werden sollen.

#### a. Die begrenzenden Flächen.

Die Vernachlässigung des NaCl-Gehaltes der gesättigten Lösungen bedingt naturgemäß bei den Grenzsystemen eine einseitigere Darstellung, als bei den Mischungen im Inneren des Prismas. Denn hier wird eine von zwei Variablen vernachlässigt, dort aber eine von drei Variablen. Es sollen daher später die Grenzsysteme auch noch genauer erörtert werden.

Die Kanten des dreiseitigen Prismas, das die Änderung von Temperatur und Zusammensetzung der Lösung (bei Vernachlässigung des Chlornatriums) begrenzen, entsprechen den Salzen  $\text{K}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  und den vorkommenden Hydraten. Die Anwesenheit von NaCl als Bodenkörper erniedrigt die Umwandlungstemperaturen, die die Hydrate in den gesättigten Lösungen haben und zwar um so stärker, je mehr NaCl darin enthalten ist. Die vorkommenden Umwandlungen beziehen sich auf  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  und auf die verschiedenen Hydrate von  $\text{MgCl}_2$ . Die Veränderung der Löslichkeit der Salze bei gleichzeitiger Anwesenheit von NaCl als Bodenkörper kommt in dieser Darstellung, die den Wassergehalt der Lösungen nicht berücksichtigt, nicht zum Ausdruck.

#### α. Das System $(\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{Mg})\text{Cl}_2$ .

In dem eingehend untersuchten System  $(\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{Mg})\text{Cl}_2$  enthalten die Lösungen die Carnallit oder die Hydrate von  $\text{MgCl}_2$  als Bodenkörper enthalten, an NaCl so wenig gelöst, daß für die Seiten-



fläche des Prismas unmittelbar die Figur benutzt werden kann, die sich auf die Lösungen von  $(K_2 \cdot Mg)Cl_2$  allein bezieht. Nur die Umwandlungstemperaturen und die eutektischen Temperaturen werden etwas verändert (erniedrigt).

Fig. 11 zeigt den magnesiumreichen Teil der Grenzfläche bis zur Temperatur von  $190^\circ$ .<sup>1</sup> Für die Verbindung  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$  ergibt sich eine Senkrechte, die rechts außerhalb der Figur (bei  $33\frac{1}{3}\%$   $K_2$ ) liegt, also das Carnallitfeld nicht durchschneidet. Carnallit bildet demnach stets inkongruent gesättigte Lösungen und schmilzt auch inkongruent.

Aus der Figur läßt sich das Verhalten aller gesättigten Lösungen ablesen.<sup>2</sup> Einer bestimmten Lösung kann man durch Verdunsten bei konstanter Temperatur Wasser entziehen, man kann sie erwärmen oder abkühlen. Ferner kann die Lösung bei Anwesenheit von Bodenkörpern in gleicher Art behandelt werden. Endlich kann man auch den Lösungen feste Salze hinzufügen.

Hat man irgendeine bestimmte Lösung bei bestimmter Temperatur, also irgendeinen Punkt der Figur und läßt die Lösung bei konstanter Temperatur verdunsten, so scheidet sich das Salz aus, in dessen Felde sich der gewählte Punkt befindet. Dasselbe ist der Fall, wenn sich die Lösung abkühlt, da die Löslichkeit hierbei abnimmt. Beim Ausfallen des betreffenden Salzes wird die Lösung ärmer an diesem. In der Zeichnung muß sich also der darstellende Punkt für das Sylvin- und Carnallitfeld nach links, für die  $MgCl_2$ -Felder nach rechts bewegen. Die Ausscheidung der betreffenden Salze erfolgt solange, bis eine Grenzkurve erreicht ist. Liegt die dann vorhandene Lösung auf dem Linienzuge  $L K J N M H d b$ , so kommt jetzt ein zweites Salz zur Ausscheidung und bei weiterem isothermen Verdunsten oder beim Abkühlen fallen beide Salze gleichzeitig aus. Der Linienzug  $L K J N M H d b$  ist eine Kristallisationsbahn. Anders ist das Verhalten, wenn nach der ersten Ausscheidung die Grenzkurve Sylvin-Carnallit erreicht wird. Hat man eine Lösung auf der Linie  $O d$  und eine gewisse Menge Sylvin als Bodenkörper und läßt die Lösung durch isothermes Verdunsten weiter eindunsten, dann verwandelt sich das ausgeschiedene Sylvin in Carnallit. Hierbei muß die Lösung ihre Zusammensetzung behalten,

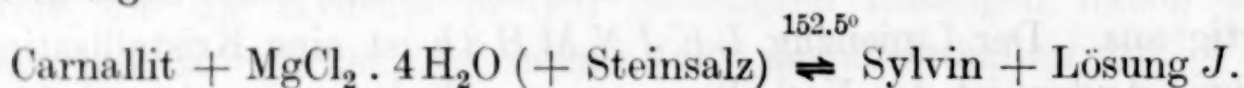
<sup>1</sup> Die Linie, die sich infolge des kongruenten Schmelzpunktes von  $MgCl_2 \cdot 12H_2O$  ergibt, ist als unwesentlich weggelassen.

<sup>2</sup> Bei Berechnungen muß man natürlich den Wasser- und  $NaCl$ -Gehalt heranziehen.

da nur auf der Grenzkurve gleichzeitig Sylvin und Carnallit Bodenkörper sein können. Durch das Verdunsten verringert sich die Menge der Lösung. Bei Anwesenheit eines Überschusses von Sylvin trocknet die Lösung sogar schließlich vollständig ein, indem ein Gemisch von festen Sylvin und Carnallit übrig bleibt. Ist nicht soviel Sylvin zugegen, so behält die Lösung solange ihre Zusammensetzung, indem sich ihre Menge verringert, bis nur noch gebildetes Carnallit am Boden liegt. Alsdann verändert bei weiterem isothermen Verdunsten die Lösung ihre Zusammensetzung, bis eine Ausscheidung von  $\text{MgCl}_2$ -Salzen hinzukommt.

Das Verhalten der Grenzlösung auf  $Od$  bei Anwesenheit von festen Sylvin beim Abkühlen ist ähnlich. Die Lösung durchläuft jetzt die Kurve  $Od$  nach sinkender Temperatur, indem sich Sylvin in Carnallit verwandelt und zwar solange, bis alles Sylvin verschwunden ist. Dann kann sich der darstellende Punkt in das Gebiet des Carnallits gleichzeitig nach links und unten bewegen. Die Kurve  $Od$  bezeichnet man als Übergangskurve. Werden beim Abkühlen oder Verdunsten Lösungen erreicht, die drei Ausscheidungsgebiete berühren ( $K, J, N, M, H, d$ ), so findet bei konstanter Temperatur eine Umsetzung zwischen diesen Lösungen und den drei möglichen Bodenkörpern statt. Im Punkte  $J$  z. B. findet beim Wärmeentziehen oder Verdunsten bei  $152.5^\circ$  eine Bildung von Carnallit aus Sylvin und  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  statt unter Verminderung der anwesenden Lösung. Nach der Menge der ursprünglich vorhandenen Lösung und Salze richtet es sich, ob hierbei noch Flüssigkeit übrig bleibt oder ob ein vollständiges Festwerden eintritt.

Für diesen — invarianten — Punkt gilt allgemein, wenn der vorhandene Wasserdampf unberücksichtigt bleibt, die qualitative Gleichung:



Das Gemenge der links stehenden Salze schmilzt bei der Temperatur von  $152.5^\circ$  unter Bildung von Sylvin und der Lösung  $J$ . Kennt man den Wassergehalt von  $J$  (und seinen Gehalt an  $\text{NaCl}$ ), so läßt sich die Gleichung auch quantitativ angeben. Die Schmelztemperatur bleibt solange konstant wie alle beteiligten Salze noch anwesend sind. Umgekehrt gelesen bedeutet die Gleichung das Erstarren eines Gemisches von Sylvin und Lösung  $J$ . Sind diese beiden Bestandteile im richtigen Verhältnisse vorhanden, so wird das ganze Gemenge beim Entziehen von Wärme fest. Das gleiche ist natürlich



bei einem Überschuß an Sylvin der Fall. Um auszudrücken, welche Gemische unterhalb und oberhalb der Temperatur von *J* möglich sind, schreibt man

(Carn. = Carnallit, (4) =  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Steins. = Steinsalz,

Sylv. = Sylvin, L = Lösung.)

Carn. + (4) + Steins. + L.

(Kurve *I N*)

Carn. + (4) + Steins. + Sylv.

(nur feste Salze)

Sylv. + L. + Carn. + (4)

(nicht dargestellt, ohne NaCl)

Sylv. + L. + Carn. + Steins.

(Kurve *J O*)

Sylv. + L. + (4) + Steins.

(Kurve *J K*)

Links des Striches stehen die Gemische die unterhalb, rechts die die oberhalb der Temperatur von *J* nebeneinander bestehen können. Unterhalb ist das gleichzeitige Vorkommen von Sylvin und Lösung, oberhalb von Carnallit,  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und Steinsalz unmöglich.

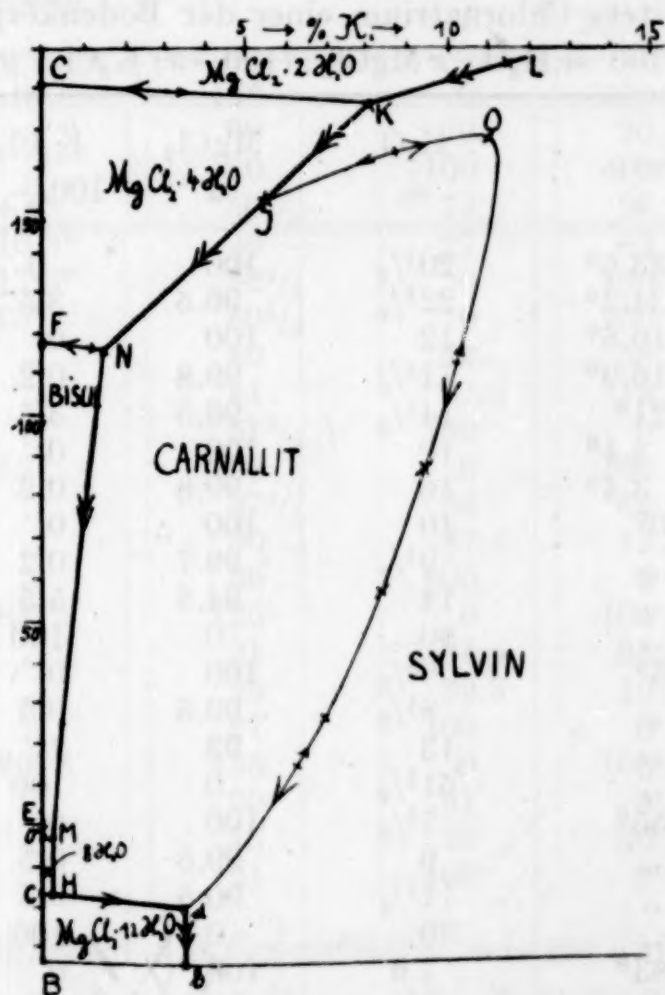


Fig. 11.

Von den auf den beiden Seiten vorkommenden Lösungen sind die mit Steinsalz als Bodenkörper in der Fig. 11 durch die Kurven *JN*, *JO* und *JK* dargestellt. Die vierte Lösung bezieht sich auf Lösungen, die nicht an Chlornatrium gesättigt sind. In obiger Nebeneinanderstellung sind diese Kurven mit eingeschrieben.

Diese Reaktionen bei invarianten Temperaturen sind von besonderem Interesse. Sie vollziehen sich bei Lösungen reziproker Salzpaare immer zwischen vier Salzen, Lösung und Dampf. Der Dampf ist oben vernachlässigt, seine Berücksichtigung würde die Betrachtung ein wenig komplizieren.

Beim Zusatz fester Salze zu gesättigten Lösungen tritt nur dann etwas besonderes ein, wenn das hinzugefügte Salz nicht Bodenkörper der Lösung sein kann. Wird den Lösungen im Sylvinfeld fester Carnallit zugegeben, so verwandelt sich dieser in Sylvin, indem die Lösung reicher an Magnesiumchlorid wird. Dieses geschieht solange, bis  $O d$  erreicht ist. Wird andererseits Lösungen, die im Carnallitfeld liegen, festes Sylvin zugegeben, so bildet sich solange Carnallit, bis auch die Kurve  $d O$  erreicht ist.

Tabelle 1.

Zusammensetzung der gesättigten Lösungen im System  $(Na_2-K_2-Mg)Cl_2$ , wenn stets Chlornatrium einer der Bodenkörper ist.

Formel  $100\ m\ H_2O \cdot x\ MgCl_2 \cdot (100-x)\ K_2Cl_2 \cdot y\ Na_2Cl_2$ .

	Temp.	$H_2O$ $m$	$MgCl_2$ $x$	$K_2Cl_2$ $100 - x$	$Na_2Cl_2$ $100\ y$
<i>B</i>	- 33.6°	20 $\frac{1}{2}$	100	0	?
<i>b</i>	- 34.3°	22 $\frac{1}{2}$	96.5	3.5	?
<i>C</i>	- 16.8°	12	100	0	?
<i>H</i>	- 16.9°	11 $\frac{1}{2}$	99.8	0.2	?
<i>d</i>	- 21°	14 $\frac{1}{2}$	96.5	3.5	?
<i>E</i>	- 3.4°	10	100	0	?
<i>M</i>	- 3.4°	10	99.8	0.2	?
( <i>A</i> )	0°	10	100	0	0.8
( <i>D</i> )	„	9 $\frac{1}{2}$	99.7	0.2	0.3
( <i>E</i> )	„	14	94.5	5.5	5.5
( <i>B</i> )	„	80	0	100	405
( <i>A</i> )	25°	9 $\frac{1}{2}$	100	0	1
( <i>D</i> )	„	9 $\frac{1}{2}$	99.5	0.5	1
( <i>E</i> )	„	13	93	7	3
( <i>B</i> )	„	51 $\frac{1}{2}$	0	100	235
( <i>A</i> )	55°	7 $\frac{1}{2}$	100	0	0.6
( <i>D</i> )	„	9	99.5	0.5	0.6
( <i>E</i> )	„	11 $\frac{1}{2}$	90.5	9.5	4.5
( <i>B</i> )	„	36	0	100	155
( <i>A</i> )	83°	7.9	100	0	1
( <i>D</i> )	„	8 $\frac{1}{2}$	98.5	1.5	1
( <i>E</i> )	„	10	90	10	2
( <i>B</i> )	„	27	0	100	105
( <i>F</i> )	116.7°	6	100	0	?
<i>N</i>	115.7°	6	98.5	1.5	?
<i>J</i>	152.5°	5	94.5	5.5	?
<i>O</i>	167.5°	5 $\frac{1}{2}$	89	11	?
<i>C</i>	181°	3 $\frac{1}{2}$	100	0	?
<i>K</i>	176°	4	92	8	?
<i>L</i>	186°	3.5	88.5	11.5	?



Die auseinandergesetzten Erörterungen sind bekanntlich für die Verarbeitung des Carnallits von Bedeutung. Die Tabelle 1 gibt die Zusammensetzung einiger Lösungen.

$\beta$ . Das System  $(\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2) (\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_4)$ .

Eine andere Grenzfläche umfaßt die gleichzeitig an Chlornatrium gesättigten Lösungen im System  $(\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2) (\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_4)$ . Von den auftretenden Bodenkörpern dieses Systems ist  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in den gesättigten Lösungen bei Anwesenheit von Chlornatrium nicht möglich; die Grenzfigur erhält daher auch kein Feld hierfür.

Tabelle 2.

Zusammensetzung der gesättigten Lösungen im System  $(\text{Na}_2 - \text{K}_2) (\text{Cl}_2 - \text{SO}_4)$ , wenn stets Chlornatrium einer der Bodenkörper ist.

Formel  $100\ m\ \text{H}_2\text{O}\ x\ \text{K}_2\ y\ \text{Na}_2\ (100 - x)\ \text{SO}_4\ (2x + y - 100)\ \text{Cl}_2$ .

	Temp.	$\text{H}_2\text{O}$ $m$	$\text{K}_2$ $x$	$\text{SO}_4$ $100 - x$	$\text{Na}_2$ $100\ y$
(C)	0°	450	0	100	2450
F	„	60	79.5	20.5	305
(B)	„	80	100	0	405
I <sup>1</sup>	4.4°	50 <sup>1/2</sup>	73.5	26.5	235
II <sup>1</sup>	16.3°	39	27	63	175
A	17.8°	72 <sup>1/2</sup>	0	100	315
(C)	25°	80 <sup>1/2</sup>	0	100	410
(G)	„	40	42	58	235
(F)	„	41	81.5	18.5	195
(B)	„	51 <sup>1/2</sup>	100	0	235
(C)	55°	108	0	100	576
(G)	„	37 <sup>1/2</sup>	56	44	215
(F)	„	30	87.5	12.5	135
(B)	„	36	100	0	155
(C)	83°	125	0	100	665
(G)	„	31	64.5	35.5	170
(F)	„	23	89.5	10.5	100
(B)	„	27	100	0	105
(C)	120° <sup>2</sup>	135	0	100	970
(G)	„	20	91	9	160
(F)	„	18	70	30	50
(B)	„	21	100	0	35

Fig. 12, S. 191, zeigt die Grenzfläche, wie sie auf Grund der Untersuchungen konstruiert werden kann. In Tabelle 2 sind die Angaben für die verschiedenen Lösungen zusammengestellt. Die Figur zeigt die Ausscheidungsgebiete der vorkommenden Bodenkörper: Glauber-salz, Thenardit, Glaserit und Sylvin. Glaserit ist das einzige vorhandene Doppelsalz, das stets inkongruent gesättigte Lösungen er-

<sup>1</sup> Die Zahlen werden für I und II interpoliert.

<sup>2</sup> Extrapoliert.

gibt. Seine Lage in der Figur ist eine Senkrechte in Richtung des gezeichneten Pfeiles. In Wirklichkeit schwankt die Zusammensetzung, da Glaserit ein Mischkristall ist. In dieser Figur ist die Kurve, die die Lösungen  $F'$  umfaßt, eine Kristallisationsbahn, auf der eine gleichzeitige Ausscheidung zweier Salze stattfindet. Die übrigen Grenzkurven sind Übergangskurven, bei denen eine Umwandlung eines Salzes in ein anderes stattfindet, in ähnlicher Art wie für Sylvin-Carnallit ausführlich auseinandergesetzt wurde. Beim Abkühlen bildet sich sowohl aus Thenardit wie Glaserit das Hydrat  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Beide besitzen eine untere Bildungstemperatur. Für Thenardit ist diese auch die untere Bildungstemperatur im ganzen System  $(\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2)(\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_4)$ . Glaserit kann dagegen auch noch bei niedrigeren Temperaturen Bodenkörper sein, aber nicht in Lösungen, die an Chlornatrium gesättigt sind. Die beiden Punkte  $I$  und  $II$  sind auch sonst noch verschiedener Art. In  $I$  ändert sich nur die Paragenese, d. h. die Art, in welcher die Bodenkörper sich mischen können, Punkt  $II$  ist dagegen ein Minimumpunkt, indem unterhalb der Temperatur von  $II$  Thenardit in den Lösungen nicht mehr Bodenkörper sein kann.

Für  $I$  gilt die qualitative Gleichung

Glaubersalz + Sylvin  $\xrightleftharpoons{4.5^\circ}$  Glaserit (+ Steinsalz) + Lösung  $I$  oder  
bei Benutzung von Abkürzungen

Glaub. + Sylv. + Glas. (+ Steins.) (nur feste Salze)	Glas. (+ Steins.) + L. + Glaub. (Kurve $I, II$ )
Glaub. + Sylv. + Glas. + L. (Steins. kein Bodenk.)	Glas. (+ Steins.) + L. + Sylv. (Kurve $I F_{25}$ )
Glaub. + Sylv. (+ Steins.) + L. (Kurve $I F_0$ )	

Für  $II$  besteht die qualitative Gleichung

Glaubersalz + Glaserit (+ Steinsalz)  $\xrightleftharpoons{16.3^\circ}$  Thenardit + Lösung  $II$   
oder

Glaub. + Glas. (+ Steins.) + Then. (nur feste Salze)	Glaub. + Glas. + Then. + L. (Steins. kein Bodenk.)
Glaub. + Glas. (+ Steins.) + L. (Kurve $II, I$ )	Glaub. (+ Steins.) + Then. + L. (Kurve $II A$ )
	Glas. (+ Steins.) + Then. + L. (Kurve $II G_{25}$ )

Beide Gleichungen geben ein Schmelzen von Glaubersalz bei Anwesenheit bestimmter Salze wieder. Die quantitativen Gleichungen



chungen werden bei Betrachtung des Wassergehaltes der Lösungen vermerkt werden.

Aus der Fig. 12 läßt sich auch ersehen, was aus  $K_2SO_4$  wird, wenn ihnen solange festes  $NaCl$  zugefügt wird, bis dieses nicht mehr gelöst wird und in welcher Art sich weiter zugefügten  $K_2SO_4$  verwandelt. In der Figur wird  $K_2SO_4$  dargestellt durch eine in ihrer Mitte liegende Senkrechte. Diese durchschneidet bei höheren Temperaturen das Ausgleichungsgebiet von Thenardit, bei niederen von Glaubersalz und zwischen etwa  $10^\circ$  und  $40^\circ$  das von Glaserit. Die Lösungen, die  $K_2$  und  $SO_4$  im Verhältnis  $K_2SO_4$  enthalten und an Chlornatrium gesättigt sind, liegen in den drei Feldern auf dieser Senkrechten. Lösungen von  $K_2SO_4$  ergeben also, wenn sie konzentriert genug sind, beim Zusatz von festem  $NaCl$  je nach der Temperatur eine Ausscheidung der angegebenen drei Salze. Bei weiterem Zusatz von festem  $K_2SO_4$  vermehrt sich die Ausscheidung, indem eine Umsetzung mit  $NaCl$  stattfindet. Es verändert sich die Lösung bis zum Auftreten eines zweiten Bodenkörpers. Bei höherer Temperatur verwandelt sich jetzt der ausgeschiedene Thenardit in Glaserit. Noch weiterer Zusatz bewirkt die Bildung von Sylvin, ohne daß der jetzt vorhandene Glaserit sich weiter umsetzt. Bei niederer Temperatur folgt auf die Bildung von Glaubersalz unmittelbar die von Chlorkalium, zwischen den Temperaturen  $4,5^\circ$  und  $16^\circ$  jedoch auch erst eine Umwandlung in Glaserit.

#### γ. Das System $(Na_2Mg)(Cl_2SO_4)$ .

Die dritte Grenzfläche des dreiseitigen Prismas umfaßt die gesättigten Lösungen im System  $(Na_2Mg)(Cl_2SO_4)$ , die an Chlornatrium gesättigt sind. Die untersuchten Lösungen (vgl. Tabelle 3) lassen sich zu Fig. 13, S. 191, zusammenfassen. Neue Untersuchungen würden das Bild verbessern, denn einige der gefundenen Punkte liegen nicht genau auf den gezeichneten Kurven.

In der Figur stellt nur die Kurve, welche die Punkte *L* umfaßt, eine Kristallisationsbahn dar. Alle übrigen Grenzkurven sind Übergangskurven. Als Bodenkörper treten neun Salze auf, davon drei Doppelsalze: Astrakanit, Loewit und Vanthoffit. Astrakanit  $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  und Loewit  $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$  unterscheiden sich nur durch ihren Wassergehalt. Vanthoffit hat die Formel  $MgNa_6(SO_4)_4$ . Die Lage der Salze wird durch Senkrechte angegeben, die die Richtung der Pfeile besitzen. Außer Vanthoffit kennt man noch andere wasserfreie Doppelsalze von  $MgSO_4$  und

Tabelle 3.

Zusammensetzung der gesättigten Lösungen im System  $(\text{Na}_2\text{—Mg})(\text{Cl}_2\text{—SO}_4)$ ,  
wenn stets Chlornatrium eines der Bodenkörper ist.

Formel  $100\ m\ \text{H}_2\text{O} \cdot x\ \text{Mg}\ y\ \text{Na}_2(100 - x)\ \text{SO}_4(2 + x\ y - 100)\ \text{Cl}_2$ .

	Temp.	$\text{H}_2\text{O}$ $m$	Mg $x$	$\text{SO}_4$ $100 - x$	Na $y$
H	0°	20	77	23	48
L	0°	9	96.5	3.5	0.3
III <sup>1</sup>	5°	21	71 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	28 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	45
IV	15.3°	24 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	52	48	140
V	13°	9 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	96	4	0.4
VI	18	9 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	95 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	0.4
H	25°	27 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	46	54	135
I	„	12 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	78.5	21.5	21.5
J	„	11	87	13	4
K	„	10	90.5	9.5	3
L	„	9	95.5	4.5	1
VII	31°	11.7	80 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	19 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	10
VIII	35 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> °	11.5	82 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	17 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	10
IX	49°	11.7	83 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	16 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	75
X	49°	36	54	46	170
H	55°	31	52	48	175
I	„	25 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	61	39	105
J	„	17 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	74	26	42
K	„	10	85.5	14.5	7.5
L	„	8 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	96	4	0.6
XI	59 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> °	23	66	34	—
H	83°	39 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	58.5	41.5	200
I	„	21 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	73.5	26.5	75
K	„	15	83.5	16.5	17
L	„	8	99	1	1
XII	110° <sup>2</sup>	18	82	18	45
H	120° <sup>2</sup>	47 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	62	32	200
I	„	17 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	82 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	18 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	45
L	„	9	98	2	1

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ , die in den Schmelzen nachgewiesen werden. Vermutlich treten sie bei höheren Temperaturen auch in Lösungen von  $(\text{Na}_2\text{Mg})(\text{Cl}_2\text{SO}_4)$  als Bodenkörper auf. Hierbei ist es aber möglich, daß sie nicht mit  $\text{NaCl}$  zusammen Bodenkörper von Lösungen sein können, so daß sie ähnlich wie  $\text{K}_2\text{SO}_4$  im System  $(\text{Na}_2.\text{K}_2)(\text{Cl}_2.\text{SO}_4)$  auf der Grenzfläche kein Ausscheidungsfeld besäßen. Die Fig. 13 würde dann diese Salze nicht enthalten.

Das Verhalten der verschiedenen Lösungen beim Abkühlen oder isothermen Verdunsten ist aus der Figur unmittelbar abzulesen. Da nur die Kurve zwischen Bischofit und seinen Nachbarsalzen eine Kristallisationsbahn ist, findet mehrfach eine Umwandlung

<sup>1</sup> Die Zahlen werden für III—XI interpoliert.

<sup>2</sup> Extrapoliert.



eines Bodenkörpers in einen anderen statt. Bei höherer Temperatur verwandelt sich beim Verdunsten Thenardit in Vanthoffit. Auf der Kurve, die von X nach oben durch die Punkte H geht, trocknet alsdann ein Gemisch von festem Thenardit und Lösung unter Bildung von Vanthoffit eben vollständig ein, wenn sich das Gesamtgemisch darstellen läßt durch Punkte, die auf der linken Seite der Figur zwischen den Senkrechten Thenardit und Vanthoffit liegen.

Auf Kurve XI—XII verwandelt sich als Bodenkörper vorhandener Vanthoffit in Loewit. Hierbei wird eine beträchtliche Menge  $\text{MgSO}_4$  addiert, da  $\text{MgNa}_6(\text{SO}_4)_4$  übergeht in  $\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

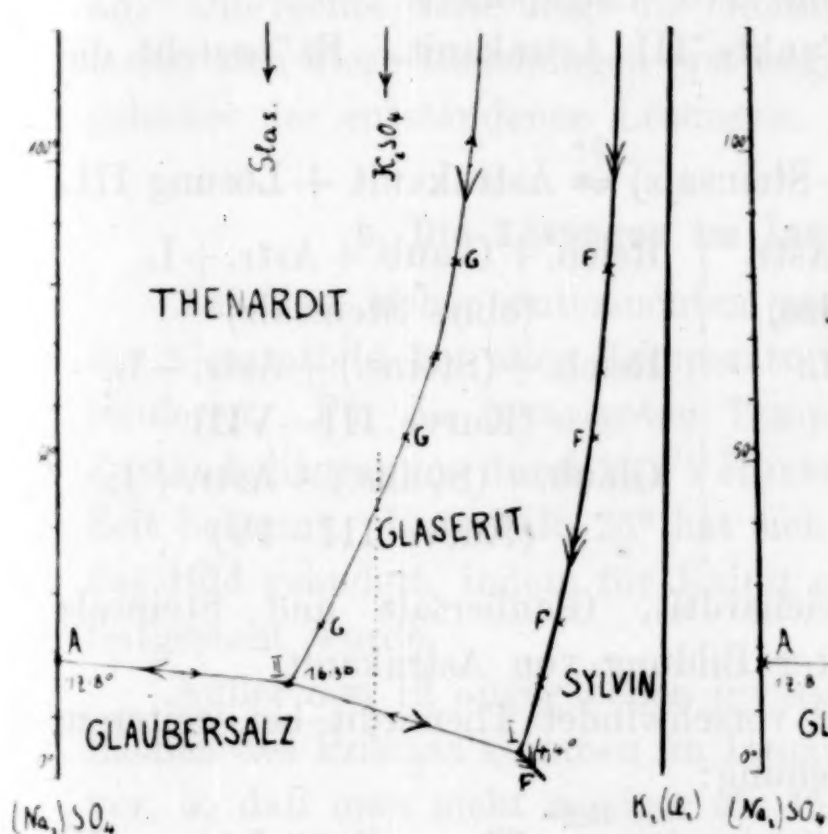


Fig. 12.

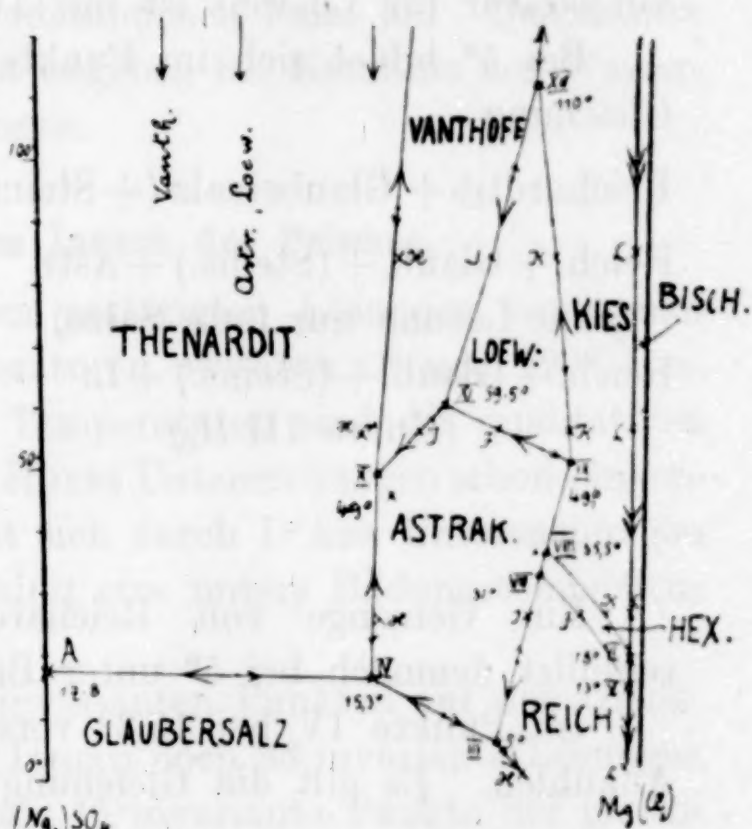


Fig. 13.

Zu beachten ist, daß ein Anhydrit sich in ein Hydrat verwandelt, während beim Verdunsten meistens das Gegenteil stattfindet. Auf der Kurve XI—XII findet beim Verdunsten dann vollständiges Erstarren statt, wenn das Gemisch (Lösung + Bodenkörper) durch Punkte zwischen den Senkrechten Vanthoffit und Loewit liegt.

Auf IX—XII verwandelt sich Loewit beim isothermen Verdunsten von Lösung + Bodenkörper in Kieserit. Vollständiges Erstarren findet statt für Gemische, die sich durch Punkte zwischen den Senkrechten Loewit und  $\text{MgSO}_4$  darstellen lassen.

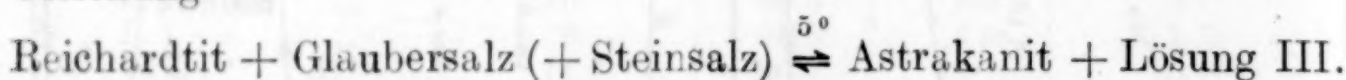
Lösungen, die durch Punkte dargestellt werden, die zwischen der Senkrechten  $\text{MgSO}_4$  und der Kurve XH liegen, zeigen beim isothermen Verdunsten bei Temperaturen zwischen  $60^\circ$  und  $120^\circ$  folgendes Verhalten: 1. Ausscheidung von Thenardit, 2. Verwandlung

von Thenardit in Vanthoffit, 3. von Vanthoffit in Loewit, 4. von Loewit in Kieserit, 5. Eintrocknen und Ausscheidung von Kieserit + Bischofit. Noch merkwürdiger ist das Verhalten bei Lösung zwischen 49° und 59,5°, wobei Astrakanit noch als Bodenkörper beteiligt ist.

Das Verhalten beim Abkühlen von Lösungen sowie beim Zusatz bestimmter Salze zu gesättigten Lösungen braucht nicht weiter auseinandergesetzt zu werden.

Die Fig. 13 enthält neun invariante Lösungen (III—XII). In einzelnen ändert sich nur die Paragenese, während bei anderen ein Verschwinden oder Auftreten eines Salzes eintritt. Die Maximaltemperatur für Loewit ist mit 110° extrapoliert.

Bei 5° bildet sich im Punkte III Astrakanit. Es besteht die Gleichung



Reich. + Glaub. + (Steins.) + Astr.  
(ohne Lösung nur feste Salze)

Reich. + Glaub. + (Steins.) + L.  
(Kurve III  $H_0$ )

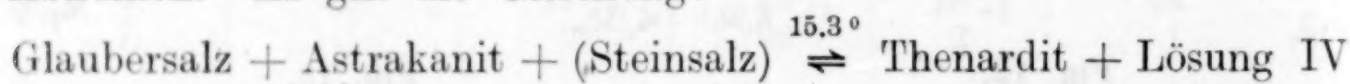
Reich. + Glaub. + Astr. + L.  
(ohne Steinsalz)

Reich. + (Steins.) + Astr. + L.  
(Kurve III—VII)

Glaub. + (Steins.) + Astr. + L.  
(Kurve III—IV)

Ein Gemenge von Reichardt, Glaubersalz und Steinsalz schmilzt demnach bei 5° unter Bildung von Astrakanit.

Im Punkte IV bei 15,3° verschwindet Thenardit bei weiterem Abkühlen. Es gilt die Gleichung:



Glaub. + Astr. + (Steins.) + Then.  
(ohne Lösung, nur feste Salze)

Glaub. + Astr. + (Steins.) + L.  
(Kurve IV—III)

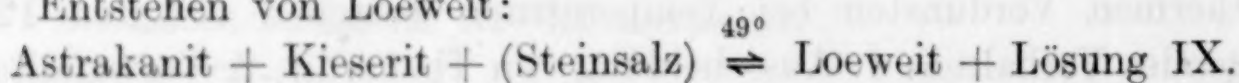
Glaub. + Astr. + Then. + L.  
(ohne Steins.)

Glaub. + (Steins.) + Then. + L.  
(Kurve IV A)

Astr. + (Steins.) + Then. + L.  
(Kurve IV  $G_{25}$ )

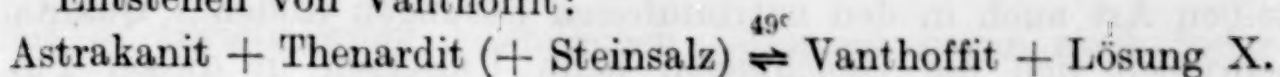
In V entsteht beim Erwärmen Magnesiumsulfathexahydrat, in VI Kieserit, in VII verschwindet Reichardt und in VIII Hexahydrat. In IX entsteht Loewit, in X Vanthoffit, in XI verschwindet Astrakanit und in XII Loewit. In den letzten vier Fällen gelten die Gleichungen:

Entstehen von Loewit:

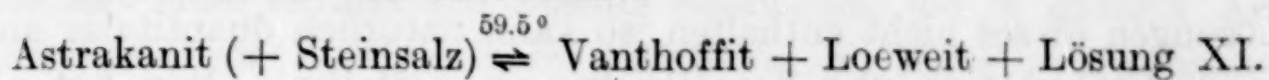




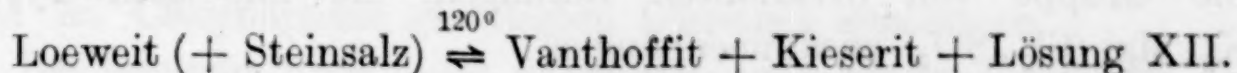
Entstehen von Vanthoffit:



Verschwinden von Astrakanit:



Verschwinden von Loewit:



Die Gleichungen geben gleichzeitig das Schmelzen (bei Gegenwart von Steinsalz) der Gemische Astrakanit + Kieserit und Astrakanit + Thenardit und von Astrakanit für sich sowie von Loewit an. Die rechte Seite zeigt die entstandenen Salze an. Quantitativ lassen sich diese Gleichungen erst angeben bei Kenntnis des Wassergehaltes der entstandenen Lösungen.

### b. Die Lösungen im Innern des Prismas.

Aus den bisher untersuchten gesättigten Lösungen kann man das Gesamtbild bei allen Temperaturen zwischen  $0^\circ$  und  $120^\circ$  konstruieren. Für die invarianten Temperaturen sind die qualitativen Zustandsdiagramme durch VAN'T HOFFS Untersuchungen schon längere Zeit bekannt. Unterhalb  $25^\circ$  hat sich durch D'ANS Untersuchungen das Bild geändert, indem für Kainit eine untere Bildungstemperatur festgestellt wurde.

Außer den 12 angegebenen invarianten Punkten auf den Grenzflächen des Prismas kommen im Innern noch 33 invariante Lösungen vor, so daß man nicht weniger als 45 invariante Punkte der gleichzeitig an Chlornatrium gesättigten Lösungen in dem System  $(\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{Mg})(\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_4)$  kennt. Von den 33 invarianten Punkten im Innern des Prismas entsprechen 11 den 12 invarianten Punkten auf den Seitenflächen, da einer, der sich auf das Verschwinden von Thenardit bezieht, mit zwei Seitenflächen zusammenstimmt (Punkt II und IV).

Den Zusammenhang aller dieser Punkte zeigt schematisch Fig. 14. Diese ist in vier Teile von  $0-25^\circ$ ,  $25-55^\circ$ ,  $55-83^\circ$  und  $83-120^\circ$  zerlegt. Die Buchstaben geben für die Temperaturen  $0^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $55^\circ$  und  $83^\circ$  die untersuchten Lösungen an.

Die 33 invarianten Punkte im Innern des Prismas, die sich also stets auf an Chlornatrium gesättigte Lösungen beziehen, lassen sich in drei Arten zergliedern. Bei einem Teil der Lösungen finden zwischen den Bodenkörpern Umsetzungen statt, die sich in der-

selben Art auch in den natriumfreien Lösungen finden. Qualitativ schreiben sich die Gleichungen beim Umsetzen in diesen Punkt gleichartig. Da aber die entstandenen Lösungen bei den Na-freien Lösungen dieses nicht enthalten, so kann natürlich quantitativ auch keine Übereinstimmung der Gleichungen bestehen. Man hat also eine Gruppe von invarianten Lösungen, die mit dem System  $(K_2 \cdot Mg)(Cl_2 \cdot SO_4)$  zusammenhängen.

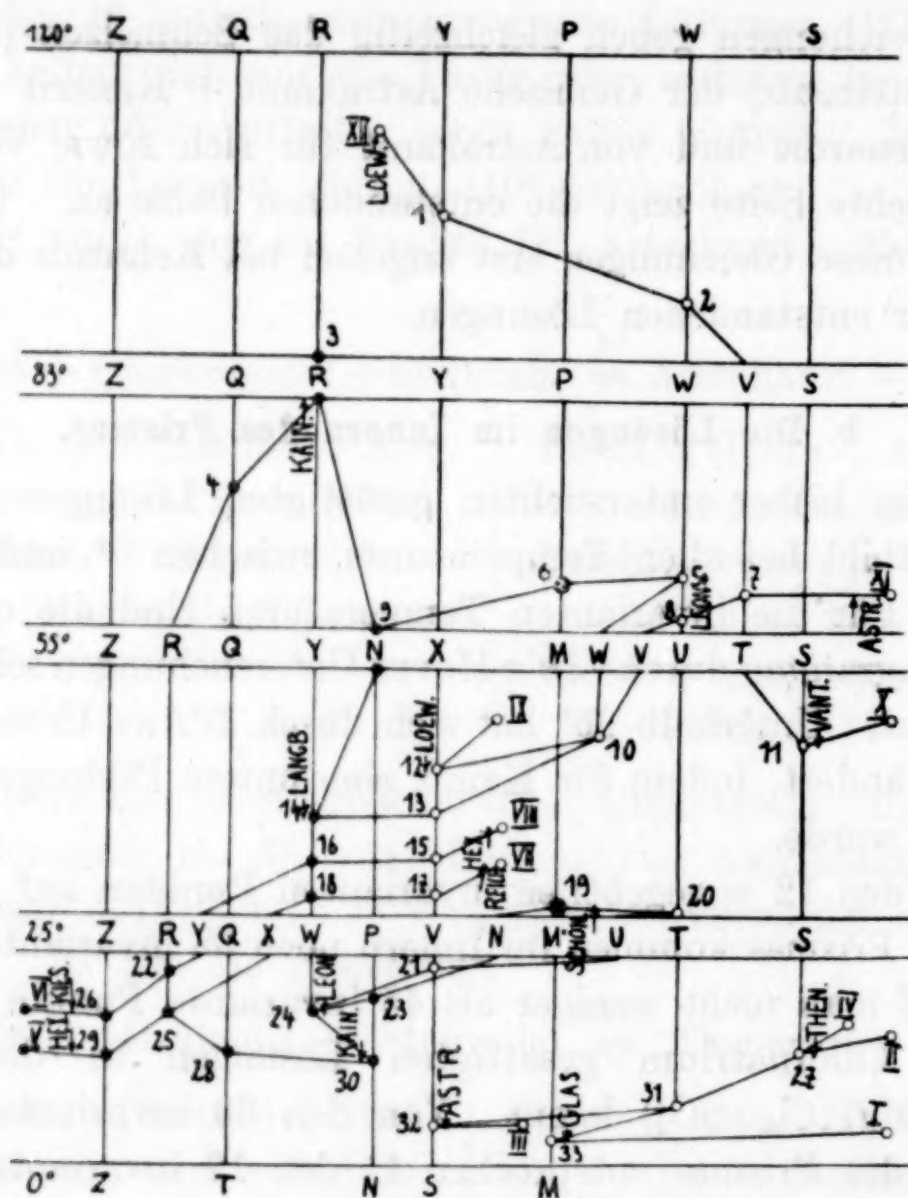


Fig. 14.

Eine zweite Gruppe von invarianten Lösungen bezieht sich auf solche Umsetzungen, die gleichartig auch in den chlorfreien Lösungen vorkommen. Auch hier natürlich quantitativ nicht dieselben Umsetzungen. Diese Lösungen hängen also mit dem System  $(Na_2 \cdot K_2 \cdot Mg)SO_4$  zusammen.

Außerdem gibt es noch zwei invariante Lösungen, die nicht unmittelbar mit den beiden Systemen  $(K_2 \cdot Mg)(Cl_2 \cdot SO_4)$  und  $(Na_2 \cdot K_2 \cdot Mg)SO_4$  zusammenhängen. Bei beiden ist Glaserit beteiligt. Diesen beiden Lösungen entsprechen zwei anderen, die Kaliumsulfat an Stelle von Glaserit enthalten. Diese mit Kalium-



sulfat in Gleichgewicht befindlichen Lösungen liegen noch innerhalb des Prismas, enthalten also Na, K, Mg, Cl und  $\text{SO}_4$ , und hängen jedes mit einer invarianten Lösung zusammen, die in gleicher Art in den Systemen  $(\text{K}_2.\text{Mg})(\text{Cl}_2.\text{SO}_4)$  und  $(\text{Na}_2.\text{K}_2.\text{Mg})\text{SO}_4$  vorkommen.

So hängen also sämtliche invariante Lösungen auch mit den nicht an Chlornatrium gesättigten Lösungen zusammen.

Bei Temperaturen unter  $0^\circ$  würden noch einige invariante Lösungen hinzukommen, die mit dem Auftreten der noch stärker wasserhaltigen Verbindungen  $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  verknüpft sind. Sonst wird sich das System wenig ändern, obwohl auch das Verschwinden von Schönit nicht ausgeschlossen ist, wodurch das Zustandsdiagramm noch weiter vereinfacht würde. Unter  $0^\circ$  finden die gesättigten Lösungen ihren Abschluß in den mit Eis im Gleichgewicht befindlichen Lösungen. Es treten infolgedessen noch einige weitere invariante Lösungen auf, Kompliziert werden die Löslichkeitsverhältnisse unter  $0^\circ$  ferner dadurch, daß auch Chlornatrium als Hydrat  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  auftreten kann. Im Ganzen haben die Lösungen unter  $0^\circ$  geringeres Interesse.

Auch oberhalb  $120^\circ$  finden sich noch andere invariante Lösungen. Diese sind zurückzuführen auf die Bildung niederer Hydrate von  $\text{MgCl}_2$ , besonders aber auf das Verschwinden von Carnallit als Bodenkörper. Das Zustandsdiagramm wird sich im Ganzen wenig hierdurch verändern, da die Felder für die  $\text{MgCl}_2$ -Salze und für Carnallit nur klein sind. Bei noch höherer Temperatur muß sogar Kieserit verschwinden und dem wasserfreien  $\text{MgSO}_4$  Platz machen. Bei diesen hohen Temperaturen wird aber der Dampfdruck der Lösungen schon sehr hohe Werte annehmen, vielleicht auch eine Umsetzung der Salze mit Wasser eintreten, wodurch das System phasentheoretisch ganz anders zu behandeln ist. Es genügt daher die Betrachtung bis zur Temperatur von  $120^\circ$  auszudehnen. Die Art, wie die  $\text{MgCl}_2$ -Salze bis  $190^\circ$  auf das System verändernd einwirken werden, läßt sich leicht aus der Grenzfläche  $(\text{Na}_2.\text{K}_2.\text{Mg})\text{Cl}_2$  übersehen.

Diese Betrachtung zeigt, daß durch die Untersuchung der an NaCl gesättigten Lösung fast das ganze Gebiet der gesättigten Lösungen in dem System  $(\text{Na}_2.\text{K}_2.\text{Mg})(\text{Cl}_2.\text{SO}_4)$  umfaßt wird, da nur zwei invariante von 35 invarianten Lösungen zwischen  $0^\circ$  und  $120^\circ$  nicht mit angegeben werden.

Will man das System vollständig übersehen, so muß man zu der früher erwähnten Darstellungsart des Mischungsverhältnisses der Salze  $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Mg})(\text{Cl}_2.\text{SO}_4)$  im Prisma übergehen.

Man erkennt, daß durch die Ausschaltung von NaCl in diesem System die Grenzsysteeme  $(\text{Na}_2.\text{K}_2)(\text{Cl}_2.\text{SO}_4)$  und  $(\text{Na}_2.\text{Mg}_2)(\text{Cl}_2.\text{SO}_4)$  und  $(\text{Na}_2.\text{K}_2.\text{Mg})\text{Cl}_2$  eine andere Art der Behandlung erfahren, als die sonst gleichartigen Grenzsysteeme  $(\text{K}_2.\text{Mg})(\text{Cl}_2.\text{SO}_4)$  und  $(\text{Na}_2.\text{K}_2.\text{Mg})\text{SO}_4$ .

Es soll später eine neue Darstellung angegeben werden, die auch die nicht an Chlornatrium gesättigten Lösungen umfaßt und bis zu den Systemen  $(\text{K}_2.\text{Mg})(\text{Cl}_2.\text{SO}_4)$  und  $(\text{Na}_2.\text{K}_2.\text{Mg})\text{SO}_4$  geht.

Die folgende Tabelle umfaßt die umgerechneten Werte der von VAN'T HOFF und seinen Schülern untersuchten gesättigten Lösungen.

Tabelle 4.

$(\text{Na}_2.\text{K}_2.\text{Mg})(\text{Cl}_2.\text{SO}_4)$  wenn stets Chlornatrium Bodenkörper.

Formel  $100\text{ m H}_2\text{O} \text{ t Mg u K}_2 (100 - t - u) \text{ SO}_4 \text{ s Na}_2 (s + 2(t + u) - 100) \text{ Cl}_2$

	Temp.	H <sub>2</sub> O <i>m</i>	Mg <i>t</i>	K <sub>2</sub> <i>u</i>	SO <sub>4</sub> <i>100 - t - u</i>	Na <sub>2</sub> <i>s</i>
M	0°	18½	62	18	20	47.5
N	„	14	81	8.5	10.5	10.5
S	„	16	63	12	25	35
T	„	12½	89	5.5	5.5	4
Z	„	9½	94.4	0.2	5.4	0.2
M	25°	16	56	22	22	37
N	„	14½	58	21	21	28
P	„	12.2	72	11	17	12
Q	„	11.6	87	7	6	3
R	„	9.9	91	1	8	1
S	„	21½	34.5	17.5	48	105
T	„	15½	54.5	16.5	29	43
U	„	12½	59	14.5	26.5	28
V	„	11½	70	8.5	21.5	12
W	„	11	70.5	8	21.5	10
X	„	10½	82	4	14	4
Y	„	10	88	2	10	2
Z	„	9	95	0.5	4.5	1
M	53°	13½	50	29	21	32
N	„	12	56	24	20	24.5
Q	„	11	87	9.5	3.5	2
R	„	10½	89.5	7	3.5	0.3
S	„	27	23	37	40	130
T	„	17½	38	26	36	86
U	„	14½	47	21.5	31.5	50
V	„	14	52	19.5	28.5	41
W	„	15	60	15.5	24.5	32
X	„	10½	79.5	7	13.5	6.5
Y	„	10.2	84	5	11	3.5
Z	„	8½	96.2	0.2	3.6	0.3
P	83°	15½	34.5	50.5	15	45
Q	„	8½	84.5	11	4.5	5
R	„	10	80.5	14.5	5	11
S	„	23½	17.5	52.5	30	115
V	83°	14½	37	38	25	50
W	„	14½	41	35	24	44
Y	„	12	69.5	13	17.5	20
Z	„	8½	97.5	1.5	1	1
a	12.5°	12	84	6.5	9.5	5



Tabelle 4. (Fortsetzung.)

	Temp.	H <sub>2</sub> O <i>m</i>	Mg <i>t</i>	K <sub>2</sub> <i>u</i>	SO <sub>4</sub> 100 - <i>t</i> - <i>u</i>	Na <sub>2</sub> <i>s</i>
<i>b</i>	69°	12	67.5	21.5	11	14.5
<i>c</i>	65°	13	48.5	30.5	21	31
<i>d</i>	4.5°	15½	64	11.5	24.5	34
<i>e</i>	61.5°	8½	37.5	1.5	1	0.8
<i>S</i>	120°	18½	15½	64½	20	
<i>W</i>	"	14	34½	44	21½	
<i>Y</i>	"	12	63	17	20	
<i>P</i>	"	15(?)	28	61	11	
<i>R</i>	"	8½	77½	18	4½	
<i>Q</i>	"	7½	82½	13½	4	
<i>Z</i>	"	6	97	1½	1½	

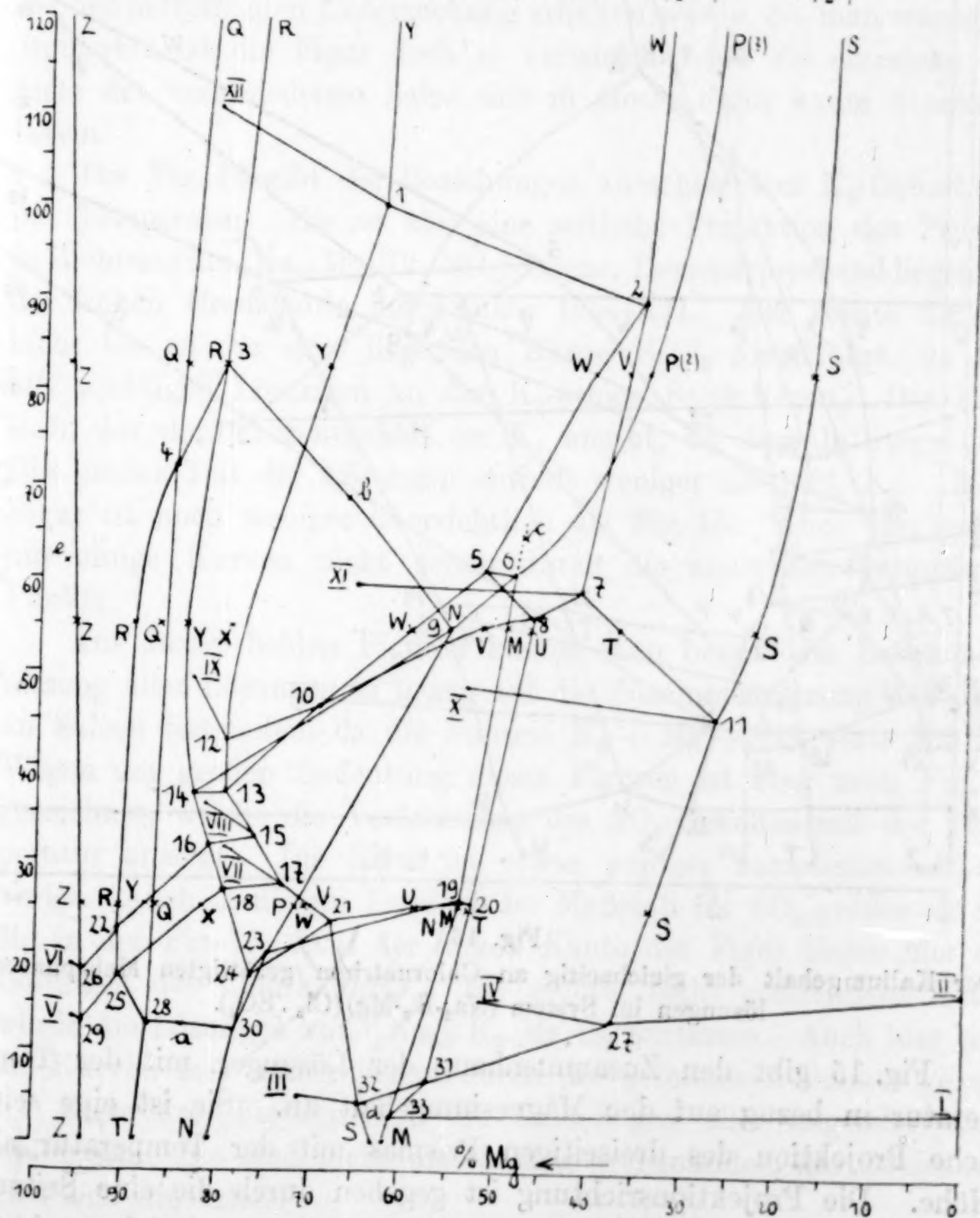


Fig. 15. Mehrphasenlösungen im System (Na<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>-Mg)(Cl<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub>). Magnesiumgehalt.





Seitenkante liegen also als Projektionspunkte die Lösungen I und II. Die linke Seite umfaßt nur das Salz  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Die Figur ist nicht so arg kompliziert, wenn man bedenkt, um was für ein verwickeltes Problem es sich handelt. Um kontinuierliche Bahnen zu erhalten mußte einigen der gefundenen Punkte Zwang angetan werden, jedoch immer nur in geringer Art. Die Differenz kann wohl stets auf die unvermeidlichen Ungenauigkeiten der Analyse zurückgeführt werden. Nur Punkt W bei  $25^\circ$  weicht stärker ab. Dieses ist auch bei den übrigen Darstellungen der Fall, so daß bei diesem Punkte vermutlich nicht die gesättigte Lösung bei der betreffenden Untersuchung erhalten wurde, die man wünschte. Immerhin ist die Figur doch so verwickelt, daß die einzelnen Gebiete der verschiedenen Salze sich in dieser Figur kaum übersehen lassen.

Die Fig. 16 gibt die Beziehungen zwischen dem  $\text{K}_2$ -Gehalt und der Temperatur. Sie ist also eine seitliche Projektion des Prismas in Richtung der  $(\text{Na}_2 \cdot \text{Mg})(\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_4)$ -Ebene. Dementsprechend liegen auf der linken Grenzkante die Punkte III—XII. Der rechte Teil ist nicht bis zu der dort liegenden Kante  $\text{K}_2\text{Cl}_2$  fortgeführt, da fast alle wichtigen Lösungen an der  $\text{K}_2$ -armen Seite liegen. Der Maßstab, der den Prozentgehalt an  $\text{K}_2$  angibt, ist deshalb vergrößert. Ein großer Teil der Lösungen enthält weniger als 10%  $\text{K}_2$ . Diese Figur ist noch weniger übersichtlich als Fig. 15. Auch hier gehen nur einige Kurven nicht genau durch die analytisch gefundenen Punkte.

Aus diesen beiden Figuren könnte man bereits die Zusammensetzung aller Lösungen in bezug auf die Zusammensetzung derselben an Salzen feststellen, da die Summe  $\text{K}_2 + \text{Mg} + \text{SO}_4$  stets 100 ist. Wegen der großen Bedeutung dieser Figuren ist aber noch Fig. 17 gezeichnet, welche die Veränderung des  $\text{SO}_4$ -Gehaltes mit der Temperatur anzeigt. Die Figur ist etwas weniger kompliziert als die vorige. Auch in diesem Falle ist der Maßstab für  $\text{SO}_4$  größer als für Mg in der Fig. 15. Auf der linken Kante der Figur liegen hier die Lösungen des Chlorkaliums. Die rechte, nicht gezeichnete Kante würde die Lösungen von  $([\text{Na}_2] \cdot \text{K}_2 \cdot \text{Mg})\text{Cl}_2$  umfassen. Auch hier sind die Kurven fast immer genau durch die gefundenen Punkte gelegt.

Diese drei Figuren sind die Grundlagen aller folgenden Darstellungen. Sie sind nicht unabhängig voneinander, aus zweien ergibt sich die dritte.

Wollte man nur zwei der Figuren konstruieren, so könnte man





aus den gefundenen Punkten interpolieren lassen, kann dieses für andere in größerem Maße geschehen. Dieses gilt besonders für die Punkte 10, 12, 13, 14, 15, 16. Diese Punkte wurden in der angegebenen Weise angenommen, da hierbei die sich ergebenden besonderen Bilder am klarsten und anschaulichsten wurde. Ihre Werte passen so am besten in die drei Figuren. Gerade die Festlegung dieser, für das System weniger wichtigen Punkte hat erhebliche Schwierigkeiten gemacht.

Tabelle 5.

Mischungsverhältnis der Salze in den varianten Lösungen.

Formel  $t \text{ Mg } u \text{ K}_2 (100 - t - u) \text{ SO}_4 s \text{ Na}_2 (s + 2(t + u) - 100) \text{ Cl}_2$ 

	Temperatur	Mg $t$	K <sub>2</sub> $u$	SO <sub>4</sub> $100 - t - u$	H <sub>2</sub> O $m$
1	100°	64	16	20	13.0
2	90	35 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	41 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	23	14.4
3	83	80 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	14 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	5	10.0
4	72	85 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	10	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	9.85
5	61 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	52 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	18 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	29	14.3
6	60 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	49 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	29 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	21	12.8
7	59 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	41 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	24	34 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	14.8
8	56 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	47	21 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	31 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	14.35
9	55	56	24	20	12.2
10	47	70	12	18	12.0
11	46	27 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	30 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	42	28.0
12	43	79	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	14 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	10.9
13	37 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	80	6	14	10.9
14	37	84	3	13	10.7
15	32	76 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	7	16 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	10.95
16	31 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	81 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	4	14 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	10.75
17	27 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	73 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	8	18 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	11.0
18	27	80	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	15 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	10.9
19	26	54	22	24	15.9
20	25 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	54	17	29	15.5
21	23 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	66 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	10	23 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	11.6
22	23	91	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	7 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	9.9
23	20	74 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	9 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	16	12.1
24	18	77	8	15	11.6
25	18	90	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	8 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	10.8
26	17 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	95	1	4	9.0
27	13 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	38	10	52	18.0
28	13	87	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	6 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	11.8
29	12 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	94 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	1	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	9.0
30	12	71 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	9	12 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	12.4
31	7	55 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	14 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	33	16.7
32	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	57	14 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	28 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	14.8
33	3	61	18 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	20 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	18.4

Wie die angegebenen drei Figuren die seitlichen Projektionen des dreiseitigen Prismas darstellen, das das Mischungsverhältnis in Beziehung zur Temperatur zum Ausdruck bringt, so ließe sich auch eine Projektion auf die Grundfläche ausführen. Diese Figur würde

das Mischungsverhältnis der invarianten Punkte und der Grenzkurven ohne Beziehung auf die Temperatur angeben. Ihre Konstruktion führt aber bei Berücksichtigung aller Punkte auf ein Gewirr von Strichen, das sich besonders in den Mg-reichen Mischungen häuft, daß eine Darstellung, die alle diese Lösungen umfaßt, zwecklos ist. In folgendem sind daher nur Teile einer Figur angegeben.

Bei den Untersuchungen der gesättigten Lösungen in bezug auf ihr Verhalten beim isothermen Verdunsten, bei Wärmeentziehung, bei Zusatz bestimmter Salze ist zur genauen Übersicht immer die Kenntnis des Wassergehaltes von größter Bedeutung. Da der Wassergehalt erst später ausführlich berücksichtigt wird, sind die folgenden Betrachtungen auch mehr qualitativer Art.

Wie die Figuren 15, 16 und 17 zeigen, besitzt das System 33 invariante Punkte. Diese Punkte stellen Lösungen dar, die (außer mit Steinsalz) mit vier Salzen im Gleichgewicht sind. Außerdem kann dieses nur bei einer bestimmten Temperatur geschehen und sendet das Gemisch, in einen luftleeren Raum gebracht, Wasserdampf von ganz bestimmten Druck aus. Es befinden sich also im Gleichgewicht (neben festen Steinsalz) sechs Phasen, nämlich Lösung und Dampf mit den vier Salzen.

Wird versucht den Druck, die Temperatur, das Volum oder den Wärmeinhalt zu ändern, so widersetzt sich dem das System derart, daß zwischen den Phasen solange eine Reaktion stattfindet, bis eine derselben verschwunden ist.

Diese Reaktionen in den invarianten Punkten sind besonders zu beachten. Auch der Dampf ist an den Umsetzungen beteiligt, besonders wenn es sich um Volumen- und Druckänderungen handelt. Derartige Reaktionen können aber hier unbeachtet gelassen werden.

Es soll daher angenommen werden, das invariante System befinde sich in einem geschlossenen Raume, der immer so groß ist, daß keine Dampfbildung stattfindet. Durch diese Voraussetzung bleibt das System invariant. Man hat nun (abgesehen vom Steinsalz) noch fünf Phasen, die miteinander in Gleichgewicht sind.

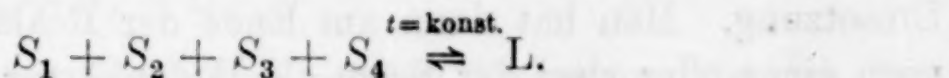
#### $\alpha$ . Umsetzungen in den invarianten Punkten.

Der beachtenswerteste Vorgang eines invarianten Systems findet bei Wärmezufuhr oder bei Wärmeentziehung statt. Für das System aus vier festen und einer flüssigen Phase gilt in der Beziehung das folgende:



Da ein trockenes Salzgemisch niemals beim Abkühlen flüssig werden kann, so muß in einer Gleichung zwischen den fünf Phasen die Lösung stets rechts stehen, wenn die Wärmezufuhr im Sinne von links nach rechts geschieht. Es lassen sich nun fünf verschiedene durch Wärmezufuhr bewirkte Umsetzungen denken.

Zunächst kann ein trockenes Salzgemisch von vier Salzen bei Wärmezufuhr schmelzen. Also, wenn  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  und  $S_4$  die vier Salze sind

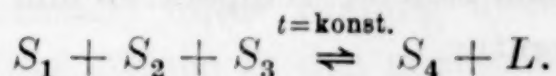


Dieser Vorgang findet sich, wenn man unter  $S$  nur eigentliche Salze versteht in dem ganzen System wohl nur einmal und zwar unter  $0^\circ$  beim Schmelzen eines Gemenges von  $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Carnallit} + \text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Er ist ohne weitere Bedeutung.

Versteht man unter  $S$  nur einfach feste Phasen, so findet sich die Reaktion bei den verschiedenen kryohydratischen Systemen, die drei feste Salze außer Eis enthalten.

Wird obige Gleichung von rechts nach links gelesen, so bedeutet sie das vollständige Erstarren der invarianten Lösung bei konstanter Temperatur zu vier Salzen. Eine weitere Betrachtung dieser Vorgänge ist hier von geringem Wert und soll deshalb unterlassen werden.

Eine zweite Reaktion, die sich im invarianten Punkte, den man (unter Vernachlässigung von Steinsalz) auch Vierbodenkörperpunkt oder Viersalzpunkt nennt, vollzieht sich nach der Gleichung:

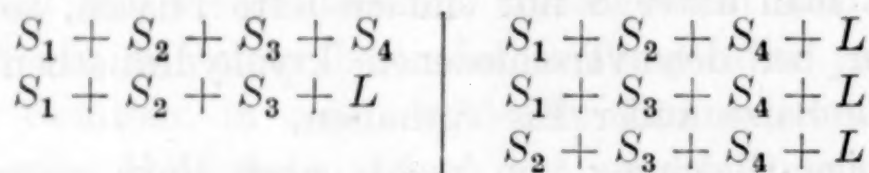


Die Gleichung besagt, daß durch Wärmezufuhr bei konstanter Temperatur aus drei Salzen sich ein viertes Salz und Lösung bilden. Die Gleichung gibt also den Schmelzvorgang der drei Salze  $S_1 + S_2 + S_3$  oder den Erstarrungsvorgang von  $S_4 + L$  wieder. Für einen bestimmten Viersalzpunkt kann quantitativ die Gleichung durch die bisherigen Angaben nicht gefunden werden. Man muß hierzu noch den Wassergehalt der Lösung, die sich bildet, kennen. Alsdann ist es möglich durch Rechnung oder einfacher durch Zeichnung die quantitativ richtige Umsetzungsgleichung der vier Salze mit Lösung  $L$  zu kennen. Diese graphische Methode beruht darauf, den Durchstoßungspunkt einer Geraden mit einer durch drei Punkte gegebenen Ebene aufzusuchen, wie am Glaubersalz und besonders bei Betrachtung des Wassergehaltes der Lösungen später näher erörtert ist.

Hat man ein Gemisch von genau der Zusammensetzung der obigen — quantitativ genommen — Gleichung, so bleibt beim Erwärmen von den verwendetem Salzgemisch der drei Salze  $S_1$ ,  $S_2$  und  $S_3$  nichts übrig, umgekehrt erstarrt das Gemisch  $S_4 + L$  unter vollständigem Verschwinden von  $S_4$  und Lösung.

Sind von den drei Salzen  $S_1$ ,  $S_2$  und  $S_3$  eines oder zwei in Überschuß vorhanden, so beteiligt sich dieser Überschuß nicht an der Umsetzung. Man hat dann am Ende der Reaktion außer  $S_4$  und  $L$  noch eines oder zwei der Salze als Bodenkörper. Umgekehrt ist es möglich, daß das Gemisch  $S_4 + L$  nicht dem quantitativen Mischungsverhältnis der Gleichung entspricht. Beim Erstarren bleibt alsdann ein Überschuß von  $S_4$  oder  $L$  gemengt mit den drei entstandenen Salzen übrig.

Dieses wird durch das Schema ausgedrückt:



Es muß also unterhalb der invarianten Temperatur eine Art Lösung geben, die mit drei Salzen im Gleichgewicht ist ( $S_1 + S_2 + S_3 + S_4$  ist ein festes Salzgemisch) und oberhalb drei Arten.

Das Gleichgewicht von vier Phasen ist monovariant und wird durch Linien ausgedrückt.

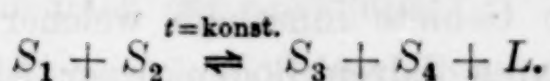
Von Viersalzpunkten der angegebenen Art erstreckt sich also eine Dreisalzkurve nach tieferer Temperatur und drei Dreisalzkurven nach höherer Temperatur.

In den Figg. 14, 15, 16 und 17 findet man mehrere solcher Punkte, die sich also auf das Auftreten eines neuen Salzes und das Schmelzen dreier Salze unter Bildung des vierten beziehen. Es sind das die Punkte: 11 (Auftreten von Vanthoffit bei Temperaturerhöhung), 12 (Loewit), 14 (Langbeinit), 24 (Leonit), 26 (Kieserit), 27 (Thenardit), 29 (Kaliumsulfathexahydrat), 30 (Kainit), 32 (Astrakanit) und 33 (Glaserit).

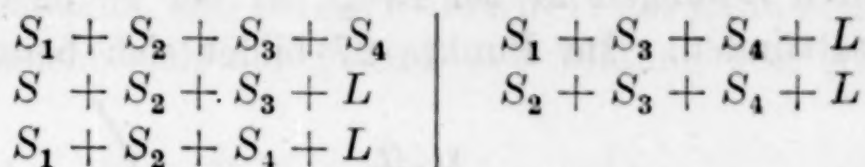
Die Dreisalzkurven sind also Gleichgewichtskurven in bestimmten Temperaturgrenzen zwischen drei Salzen und Lösung. Beim Erwärmen und Abkühlen dieser Lösungen in Berührung mit den drei Salzen muß eine Umsetzung zwischen ihnen stattfinden. Eine genauere Untersuchung soll beim Erörtern des Wassergehaltes der gesättigten Lösungen stattfinden.



Im invarianten Viersalzpunkt kann ferner die Reaktion stattfinden:



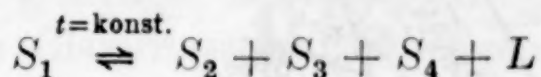
Unterhalb und oberhalb dieser Temperatur gibt es folgende Systeme:



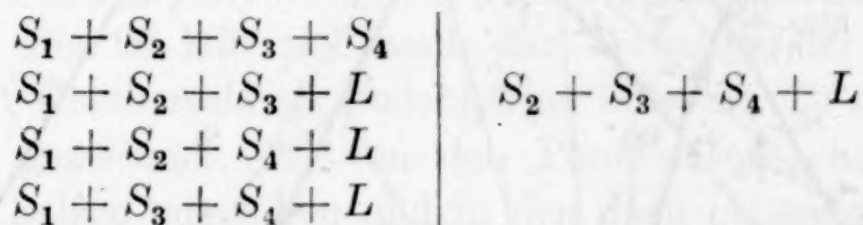
Hieraus folgt, daß von einem solchen Viersalzpunkte sich zwei Dreisalzkurven nach tieferer und zwei nach höherer Temperatur erstrecken.

In dem gemischten Systeme ( $\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2 \cdot \text{Mg}$ ) ( $\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_4$ ) sind die Mehrzahl der invarianten Punkte von dieser Art, wie die Figg. 14, 15, 16 und 17 zeigen. In diesen Punkten ändert sich die Paragenese.

Bei einer letzten Art Viersalzpunkte findet die Reaktion statt:



und



In diesem Falle erstrecken sich von den vier Dreisalzkurven drei nach tieferer und eine nach höherer Temperatur.

Die Reaktion bezieht sich auf das Schmelzen eines Salzes (in Gegenwart von Steinsalz) unter Bildung dreier Salze. Diese beachtenswerte Reaktion können in den gemischten Lösungen nur die Salze Schönit, Leonit und Kainit zeigen, da die beim Schmelzen der Salze Reichardt, Hexahydrat, Astrakanit, Loewit, Glaubersalz (sowie Carnallit) entstandenen Lösungen naturgemäß auf den Grenzflächen liegen.

### β. Glaubersalz.

Aus der Fig. 18 ist das Verhalten von Glaubersalz zu erkennen, soweit der Wassergehalt der Lösung nicht beteiligt ist. Es ist zu sehen, wie bei Erniedrigung der Temperatur das Gebiet des Glaubersalzes immer größer wird und wie bei 0° der größte Teil des ganzen Dreieckes zum Ausscheidungsgebiet des Glaubersalzes gehört. Aus der Figur lassen sich leicht alle Isothermen zwischen 0° und 32° interpolieren. Die Bodenkörper, mit denen Glaubersalz gleichzeitig auftreten kann, sind, wie die Figur zeigt, die Salze:

Thenardit, Astrakanit, Glaserit, Reichardtit, Schönit und Sylvin. Die Figur zeigt die Gebiete innerhalb welcher Glaubersalz gleichzeitig mit den anderen Salzen Bodenkörper ist. Das Glaubersalz ist im Innern des Prismas an den Umsetzungen beteiligt, die bei den invarianten Lösungen 27 bei  $13\frac{1}{2}^{\circ}$ , 31 bei  $7^{\circ}$ , 32 bei  $4\frac{1}{2}^{\circ}$  und 33 bei  $3^{\circ}$  stattfinden. Im Punkte 27 bildet sich beim Erwärmen

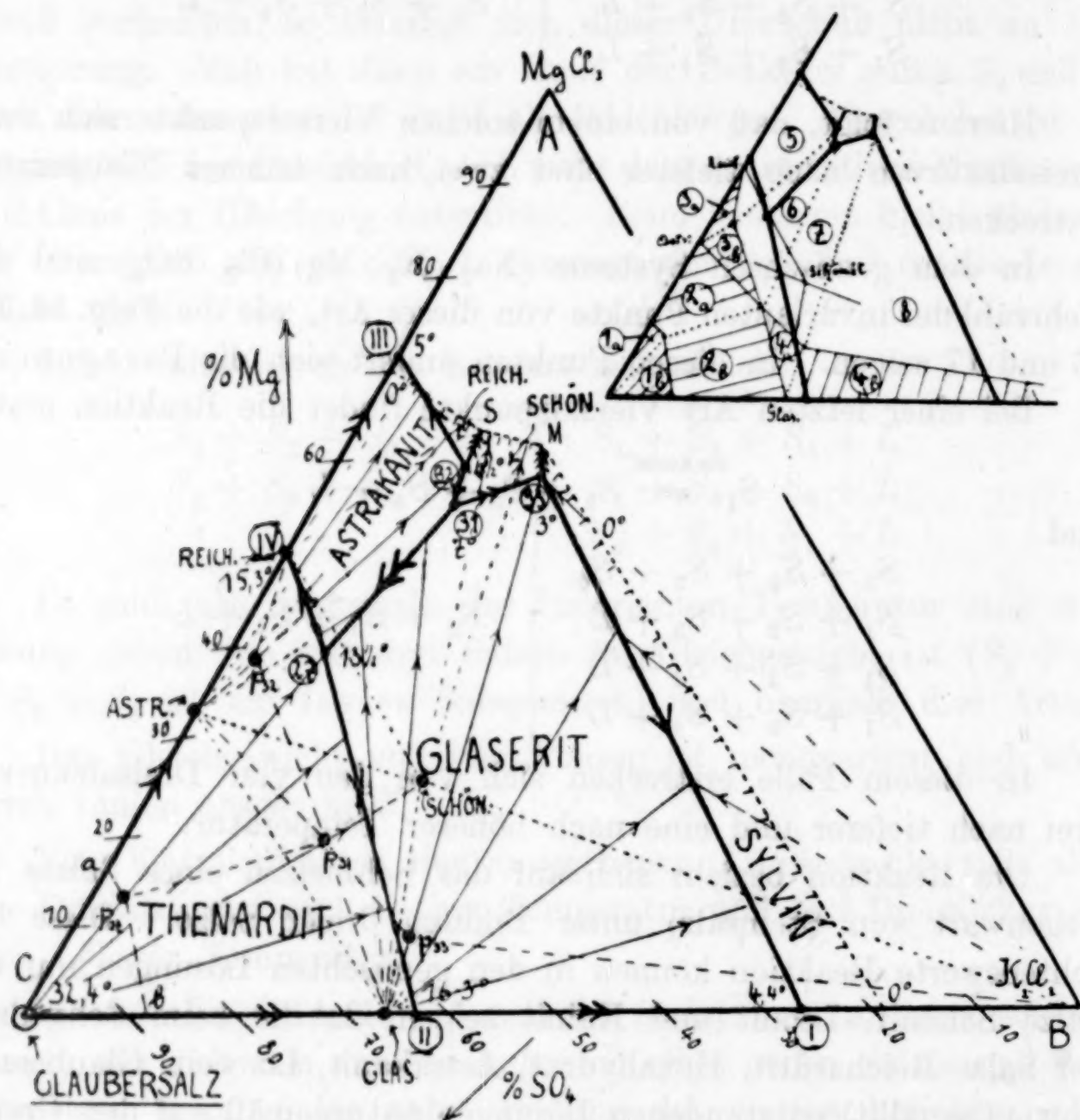
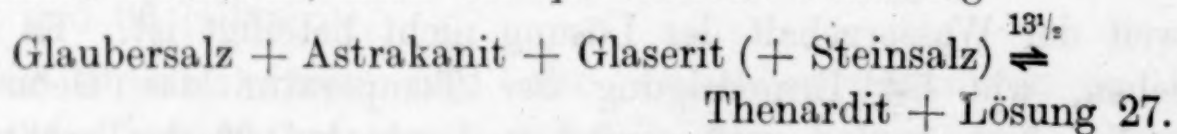
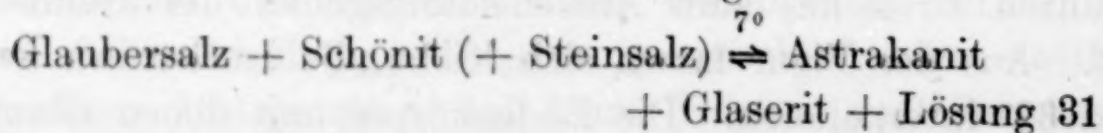


Fig. 18.

des Glaubersalzes mit den Salzen Astrakanit und Glaserit der wasserfreie Thenardit, nach der qualitativen Gleichung



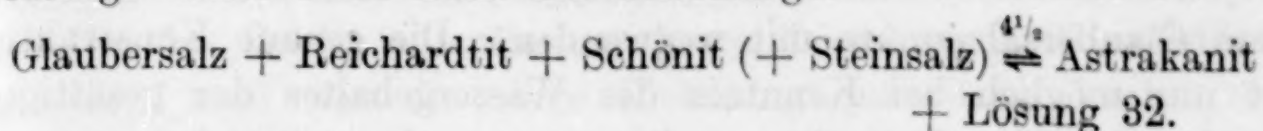
Im Punkte 31 hat man die Gleichung:



also: Schmelzen von Glaubersalz gemengt mit Schönit.

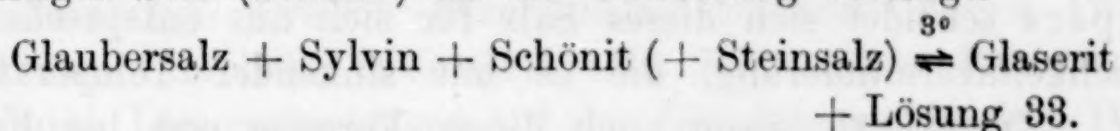


Im Punkte 32 hat man die Entstehung von Astrakanit aus einem Gemenge dreier Salze nach der Gleichung



Auf der Grenzfläche, also bei Abwesenheit des kaliumhaltigen Salzes Schönit, vollzieht sich der Prozeß der Bildung von Astrakanit im Punkte III.

Im Punkte 33 endlich findet eine Bildung von Glaserit statt ähnlich der Lösung I auf der Grenzfläche, doch ist jetzt ein magnesiumhaltiges Salz (Schönit) an der Umsetzung beteiligt.



Diese Lösung 33 ist die tiefste bei der Glaserit in den gemischten Lösungen möglich ist, doch ist hier zu betonen, daß dieses nur für die an Chlornatrium gesättigte Lösungen gilt. In an NaCl-armen Lösungen findet sich Glaserit auch bei tieferen Temperaturen, bis vermutlich zu den kryohydratischen Temperaturen herunter.

Aus der Fig. 20 läßt sich auch das Verhalten der gesättigten Lösungen mit Glaubersalz als Bodenkörper ablesen. Zu dem Zwecke sind Gerade gezeichnet, die von den Punkten ausgehen, die den betreffenden Salzen zugehören und in den dazu gehörenden Feldern verlaufen. Die Figur zeigt, daß es auf dem räumlich vorzustellenden Ausscheidungsgebiet (mit der Temperatur als Ordinate) Grenzkurven gibt, die von den Kristallisationsbahnen derart durchschnitten werden, daß die einen Kristallisationsbahnen sich unter Richtungsänderung in dem zweiten Gebiet fortsetzen. Diese Grenzkurven sind Übergangslinien, d. h. wird den Lösungen die auf ihnen liegen, Wärme entzogen, so verwandelt sich einer der vorhandenen Bodenkörper unter Beteiligung von Glaubersalz vollständig in einen anderen um, ehe die Kurven überschritten werden. Es findet nicht gleichzeitige Ausscheidung dieser beiden Bodenkörper statt. Diese Kurven sind mit einem oder zwei Pfeilen in der Zeichnung versehen. Diesen gegenüber stehen Grenzkurven, die gleichzeitig außer Glaubersalz zwei Salze gemeinsam zur Ausscheidung bringen können. Sie liegen auf den Kurven 32—S und 33—M und sind in der Figur durch drei Pfeile ausgezeichnet.

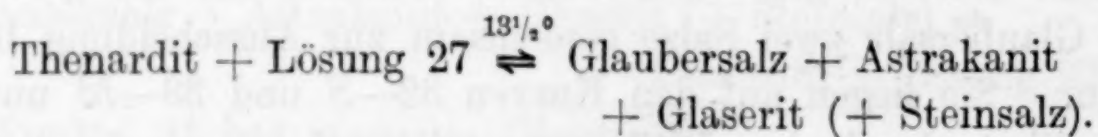
Die auf den Grenzflächen gezeichneten Geraden sind nun aber nicht die Kristallisationsbahnen, die beim Abkühlen durchlaufen werden. Es scheidet sich nämlich auf den Flächen außer diesen

Salzen noch Glaubersalz aus und diese Ausscheidung bewirkt, daß die Kristallisationsbahnen anders verlaufen, indem sie sich auch von dem Glaubersalzpunkte mit wegwenden. Die genaue Konstruktion ist nur möglich bei Kenntnis des Wassergehaltes der gesättigten Lösungen. Die Betrachtung der quantitativen Beziehungen muß daher verschoben werden. Nur auf dem Thenarditfelde ist naturgemäß die Richtung der Kristallisationsbahnen die der gezeichneten Geraden, da beide Salze Thenardit und Glaubersalz, in dieser Darstellung in dem gleichen Punkt *C* zu liegen kommen.

Beim Abkühlen von Lösungen innerhalb des räumlichen Körpers scheidet sich dieses Salz für sich aus entsprechend der Löslichkeitsverminderung, die es mit sinkender Temperatur erfährt. Quantitativ kann auch dieser Vorgang erst bei Kenntnis des Wassergehaltes der Lösungen untersucht werden.

Qualitativ läßt sich noch folgendes sagen. Die gesättigten Lösungen im Thenarditfelde gelangen nach Ausscheidung von Thenardit auf die Grenzkurven II—27 und IV—27. Hier wird nach Bildung der Salze Glaserit oder Astrakanit der vorher ausgeschiedene Thenardit teilweise zersetzt, indem die Lösungen der Grenzkurven nach 27 hin entlang laufen. Nach der Menge des anfänglich ausgeschiedenen Thenardits, also nach der Lage der Ausgangslösung im Thenarditfeld richtet es sich, ob Punkt 27 erreicht wird oder nicht. Wenn nur wenig Thenardit vorhanden war, überschreitet die Lösung schließlich die Grenzkurve und es folgt, wenn die Abkühlung fortgesetzt wird, eine weitere Ausscheidung des gebildeten Glaserits oder Astrakanits, bis die Grenze dieser Ausscheidungsfelder erreicht wird.

Bei genügender Menge zuerst ausgeschiedenen Thenardits erreichen aber die gesättigten Lösungen bei  $13\frac{1}{2}^{\circ}$  den Punkt 27. Bodenkörper sind bis jetzt außer Glaubersalz noch Thenardit und Glaserit oder Thenardit und Astrakanit. Wird diesem Gemisch weiter Wärme entzogen, so findet jetzt bei konstanter Temperatur eine Umsetzung statt, entsprechend der qualitativen Gleichung:



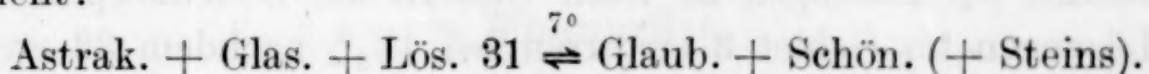
Das gleichzeitig vorher schon anwesende Glaubersalz beteiligt sich nicht an der Umsetzung. Ist die Menge des vorhandenen Thenardits groß, so kann ein vollständiges Erstarren eintreten.



Dieses findet statt für Gemische, die aus gesättigten Lösungen in der Nähe von Punkt *C* beim Abkühlen bis 27 entstanden sind.

Um das Gebiet aufzufinden, dessen Lösungen in 27 vollständig erstarren, muß man die obige Gleichung quantitativ kennen, was erst möglich ist, wenn auch der Wassergehalt von 27 bekannt ist. Unter Benutzung eines räumlichen Modells mit dem Wassergehalt als Ordinate, wobei auch der Wassergehalt der Salze zu berücksichtigen ist, so daß also die Hydrate nicht in der Projektionsebene liegen, läßt sich dann ein Punkt  $p_{27}$  finden. Es ist dieses der Durchstoßungspunkt der räumlichen Geraden Lösung 27 Thenardit mit dem räumlichen Dreieck Glaubersalz-Astrakanit-Glaserit (Wassergehalt also räumliche Ordinate). Mit Hilfe dieses Punktes kann man durch Längenmessungen auf der Geraden und in dem Dreieck die genaue Umsetzungsgleichung im Punkte 27 finden. Dieses wird später erörtert werden. Es läßt sich nun zeigen, daß Lösungen aus dem Gebiet  $C a p_{27} b$ , wenn  $p_{27} a$  parallel IV—27 und  $p_{27} b$  parallel 27—II ist, nach Erreichung des Punktes 27 bei  $13\frac{1}{2}^{\circ}$  vollständig erstarren.

Die Lösungen außerhalb des Gebietes  $C a p_{27} b$ , die bis zum Punkte 27 gelangen, halten hier beim Entziehen von Wärme die Temperatur von  $13\frac{1}{2}^{\circ}$  solange, bis Thenardit als Bodenkörper verschwunden ist, dann durchlaufen sie die Kurve 27—31, indem sich Glaubersalz auflöst<sup>1</sup> und Glaserit und Astrakanit bildet. Wenn 31 erreicht ist, hat man noch diese drei Salze als Bodenkörper. Jetzt ist die Temperatur  $7^{\circ}$  erreicht und beim weiteren Wärmeentziehen wird diese Temperatur gehalten, indem sich folgende Umsetzung vollzieht:

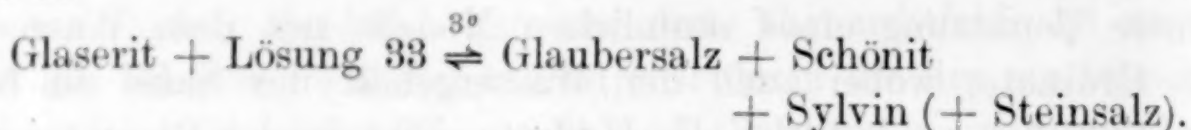
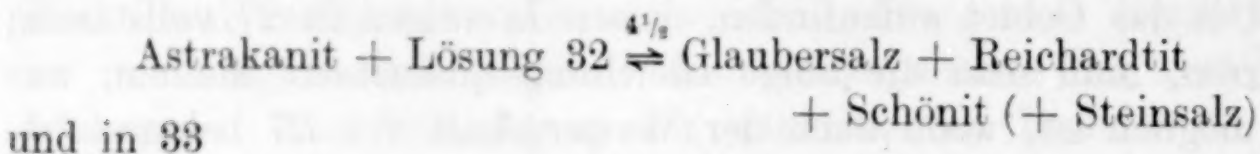


Auch hier kann vollständiges Erstarren stattfinden. Das Gebiet der ursprünglichen Lösungen, bei denen dieses stattfindet, erhält man wieder durch eine räumliche Konstruktion, die zu einem Punkte  $p_{31}$  führt. Dieser Punkt liegt auf der Geraden Glaubersalz-Schönit und im Dreieck Astrakanit-Glaserit-31. Alle Lösungen innerhalb des Gebietes  $a-p_{27}-b$ —Glaserit— $p_{31}$ —Astrakanit erstarren beim Wärmeentziehen in 31 bei  $7^{\circ}$  vollständig.

Bei Gemischen außerhalb bleibt eine gewisse Menge Lösung 31 übrig, nachdem eines der Salze Astrakanit oder Glaserit als Bodenkörper verschwunden ist. Bei weiterer Abkühlung werden die Kurven 31—33 oder 31—32 durchlaufen.

<sup>1</sup> Der Wassergehalt der Lösung 27 ist größer als von 31.

In 32 oder 33 findet wieder eine Umsetzung bei konstanter Temperatur statt und zwar in 32 folgende:



Um den Erstarrungsverlauf quantitativ verfolgen zu können, muß man wieder eine räumliche Konstruktion vornehmen, die zu den Punkten  $p_{32}$  auf der Geraden Astrakanit—32 und  $p_{33}$  auf der Geraden Glaserit—33 führt. Diese Punkte werden benutzt um eine Zerlegung des Ausscheidungsgebietes zu bekommen, indem die Punkte in der angegebenen Art verbunden werden.

In der kleinen Fig. 8 oben rechts sind die Gebiete zusammengestellt aus denen man ersehen kann, wann die verschiedenen Lösungen festwerden und welche Bodenkörper sich hierbei ausscheiden. Alle Lösungen innerhalb des Gebietes 1 erstarren vollständig beim Abkühlen bei  $13\frac{1}{2}^0$  zu einem Gemisch von Glaubersalz, Astrakanit und Glaserit. Im Gebiete 1a ist, bevor die Lösung in 27 ankam, außer Glaubersalz Thenardit + Astrakanit, in 1b Thenardit + Glaserit Bodenkörper.

Alle Lösungen im Gebiet 2 erstarren vollständig bei  $7^0$ , wenn die Lösung die Zusammensetzung 31 erreicht hat. Bei Lösungen 2a hat man nach dem Erstarren außer Glaubersalz und Schönit noch Astrakanit, bei Lösungen 2b noch Glaserit als Bodenkörper.

Lösungen im Gebiet 3 erstarren bei  $4\frac{1}{2}^0$ , nachdem 32 erreicht ist, zu Gemischen von Glaubersalz + Reichardt + Schönit. In 3a war vorher außer Glaubersalz noch Reichardt, in 3b Schönit neben dem verschwindenden Astrakanit Bodenkörper.

Im Gebiet 4 erstarren die Lösungen vollständig bei  $3^0$ , wenn der Punkt 33 erreicht ist, unter Bildung eines Gemisches von Glaubersalz, Schönit und Sylvin. In 4a waren vorher Glaubersalz und Schönit, in 4b Glaubersalz und Sylvin neben dem verschwindenden Glaserit Bodenkörper.

Alle Lösungen außerhalb der Gebiete 1—4 enthalten bei  $0^0$  noch eine gewisse Menge gesättigter Lösung. In 5 sind hierbei  $0^0$  im wesentlichen Reichardt + Glaubersalz, in 7 Schönit und Glaubersalz, in 8 Sylvin und Glaubersalz die anwesenden Bodenkörper. Einige Lösungen enthalten auch drei Bodenkörper. Es sind



das Lösungen, die bei  $0^{\circ}$  in *S* und *M* angelangt sind. Dieses sind für *S* außer den Lösungen in 6 noch einige andere benachbarte, für *M* einige Lösungen nahe der Grenzlinie 7. Man findet die genaue Umgrenzung bei Benutzung der Kristallisationsbahnen, die auf 32—*S* und 33—*M* anlangen. Ihre genaue Konstruktion würde die Figur unnötig verwirren.

Damit sind alle Vorgänge beim Abkühlen hinreichend erörtert. Das Schmelzen beim Erwärmen von Glaubersalz mit bestimmten trockenen Salzgemischen findet, wie erwähnt, bei den Temperaturen der Punkte 33, 32, 31 oder 27 statt, entsprechend den angegebenen Gleichungen. Es gibt auch gewisse Gemenge von Glaubersalz + Schönit (+ Steinsalz) mit Reichardt, Astrakanit, Glaserit oder Sylvin, die bereits bei  $0^{\circ}$  teilweise flüssig werden. Dieses folgt unmittelbar daraus, daß der Punkt, der Schönit darstellt, außerhalb des schraffierten Gebietes liegt, innerhalb dessen die zugehörigen Lösungen bei  $13\frac{1}{2}^{\circ}$ ,  $7^{\circ}$ ,  $4\frac{1}{2}^{\circ}$  oder  $3^{\circ}$  vollständig erstarren.

Die Art des Verflüssigens bestimmter Gemische beim Erwärmen ist dem des Festwerdens, wie eben auseinandergesetzt, entgegengesetzt. Man hat den Punkt aufzusuchen, den das Gemisch seiner Gesamtzusammensetzung nach im Diagramm entspricht. Verfolgt man dessen Abkühlungsart, so gibt das umgekehrte an, wie das Gemenge sich beim Erwärmen verhält.

In gleicher Weise findet man das Verhalten von Salzgemengen, die mit gesättigter Lösung in Berührung sind.

### γ. Thenardit.

Während Glaubersalz in dem dreiseitigen Prisma (Temperatur-Mischungsverhältnis der Salze, abgesehen vom Wasser und Chlor-natrium) einen Raum umfaßt, der mit sinkender Temperatur sich erweitert, erweitert sich das Gebiet des Thenardits mit wachsender Temperatur. Die Fig. 19 gibt in ihrem linken Teil das Verhalten wieder. Von  $120^{\circ}$  ausgehend wird mit sinkender Temperatur der Raum im Dreieck immer kleiner.

In den Grenzflächen sind Glaubersalz, Glaserit, Astrakanit und Vanthoffit gleichzeitig mit Thenardit Bodenkörper. Auf den Grenzflächen sind Bahnen eingezeichnet entsprechend den angegebenen vier Salzen und ausgehend von den Punkten, die im Dreieck diese Salze darstellen. Diese Geraden verlaufen mit Ausnahme des Glaubersalzgebietes zum größten Teil auf den Flächen

nach höherer Temperatur, das Verhalten muß daher auch anders sein als es beim Glaubersalz soeben erörtert wurde.

Die Grenzflächen des Thenardits sind sämtlich Übergangsflächen. Bei isothermen Verdunsten bildet sich das zweite Salz auf Kosten von Thenardit. Auf keiner Grenzfläche findet gleichzeitige Ausscheidung zweier Bodenkörper statt. Zu erörtern bleibt nur das Verhalten auf den Grenzflächen Astrakanit, Glaserit und Vanthoffit, weil die Glaubersalzfläche vorher eingehend behandelt wurde.

Kühlt sich innerhalb des räumlichen Gebietes eine bestimmte gesättigte Lösung ab, ohne daß die Grenzflächen berührt werden, so ändert sich die Löslichkeit. In welcher Art dieses der Fall ist, kann aus diesem Diagramm nicht ersehen werden. Die Untersuchungen ergeben, wie später auseinandergesetzt werden soll, daß die Löslichkeit von Thenardit + Astrakanit (+ Steinsalz) sowie von Thenardit + Vanthoffit (+ Steinsalz) mit wachsender Temperatur geringer wird. In den kaliumhaltigen Lösungen wird zwischen den Punkten 27 und 11 mit steigender Temperatur die Löslichkeit geringer, dagegen auf 11—S größer. Ebenso wächst die Löslichkeit für Thenardit-Glaserit auf der Grenzkurve Thenardit-Glaserit. Gesättigte Lösungen in dem Gebiete scheiden also beim Abkühlen oder auch beim Erwärmen Thenardit aus, je nach der Lage des die Lösung darstellenden Punktes im Dreieck. Es muß sich also der Raum durch eine steile Fläche in zwei Teile zerlegen lassen. Auf dieser Fläche ist der Wassergehalt konstant, nach dem Sylvin hin wird er mit wachsender Temperatur geringer (die Löslichkeit größer), nach der anderen Seite hin größer (die Löslichkeit geringer). Auch für Thenardit selbst wird die Löslichkeit geringer mit wachsender Temperatur, dieser Punkt liegt also im zweiten Raume.

Würde man den Wassergehalt auftragen auf die Felder Astrakanit, Vanthoffit und Glaserit, so bildeten sich, da sprunghafte Änderung der Löslichkeit natürlich ausgeschlossen ist, oberhalb Vanthoffit und Glaserit windschiefe Flächen aus: Es steigt der Wassergehalt von IV nach X, X nach *b*, und 27 nach 11. Er fällt dagegen von 11 nach S und II nach *a*.

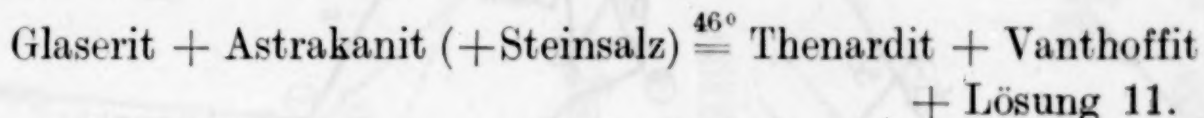
Die gesättigten Lösungen, die durch Punkte auf den betrachteten Grenzflächen dargestellt werden, scheiden beim Abkühlen die betreffenden Salze aus und verlassen damit das Gebiet des Thenardits. Ihr Verhalten muß also bei den für diese Salze geltenden räumlichen Gebilde erörtert werden. Ebenso verhalten sich die gesättigten



Lösungen bei Anwesenheit dieser Salze als Bodenkörper. Hat man aber den Lösungen Thenardit als Bodenkörper beigemengt, so löst sich dieser beim Abkühlen auf, bis die Grenzkurven IV—27 oder II—27 erreicht werden. Weiteres Abkühlen bewirkt dann, das beim Glaubersalz erörterte Verhalten.

Beim Erwärmen der Grenzlösungen findet eine Ausscheidung von Thenardit statt. Sind noch andere der möglichen Bodenkörper zugegen, so geschieht die Ausscheidung unter Aufzehrung derselben. Hierbei können die Grenzkurven erreicht werden. Auf der Kurve 27—11 verwandelt sich beim Erwärmen Glaserit in Astrakanit + Thenardit, auf 11—X Astrakanit in Thenardit + Vanthoffit und auf 11—S Glaserit in Vanthoffit + Thenardit, indem die Lösungen diese Kurven in Richtung steigender Temperatur durchlaufen.

Wird hierbei Punkt 11 erreicht, so findet bei Wärmezufuhr eine Umwandlung zwischen den vier Salzen statt, indem die Temperatur sich auf 46° hält. Und zwar



Astrakanit hat also gemengt mit Glaserit und Steinsalz einen Schmelzpunkt von 46°.

Die quantitativ genaue Gleichung ist wiederum nur zu finden bei Kenntnis des Wassergehaltes von Lösung 11. Es ließe sich ähnlich der früher angegebenen Konstruktionen ein Punkt ( $p_{11}$ ) finden, aus dem die Gewichtsmengen durch Abmessung auf der Geraden Astrakanit-Glaserit und im Dreieck Thenardit-Vanthoffit—11 berechnet werden können. Darauf soll später weiter eingegangen werden.

#### δ. Sylvin.

Die Fig. 19 oben rechts gibt das Gebiet des Sylvins an, das nicht wie beim Glaubersalz oder Thenardit oben oder unten abgeschlossen ist. Es gibt also noch unterhalb 0° und oberhalb 120° Lösungen, bei denen Sylvin Bodenkörper ist.

Die Fig. 20 zeigt die an Sylvin gesättigten Lösungen in bezug auf ihren  $\text{SO}_4$ - und Mg-Gehalt. Die Figur ist ein Teil der Figg. 15 und 17.

Aus ihnen ergibt sich, daß erst in Lösungen, die mehr als 90% Mg enthalten, Sylvin nicht mehr Bodenkörper sein kann, daß jedoch nur wenige Lösungen mehr als 20%  $\text{SO}_4$  enthalten dürfen, damit noch Sylvin als Ausscheidung möglich ist. Bis auf das

Carnallitfeld enthalten alle Grenzflächen Kristallisationsbahnen: es scheidet sich beim Abkühlen oder isothermen Verdunsten immer Sylvin zusammen mit dem betreffenden Salze aus. Auf dem Carnallitfelde findet dagegen eine Umwandlung von Sylvin in Carnallit statt, dieses ist also ein Übergangsfeld.

Betrachtet man das Raumgebilde von oben, so liegen oben die Felder für Langbeinit, Kieserit, Carnallit, Kainit, Leonit und

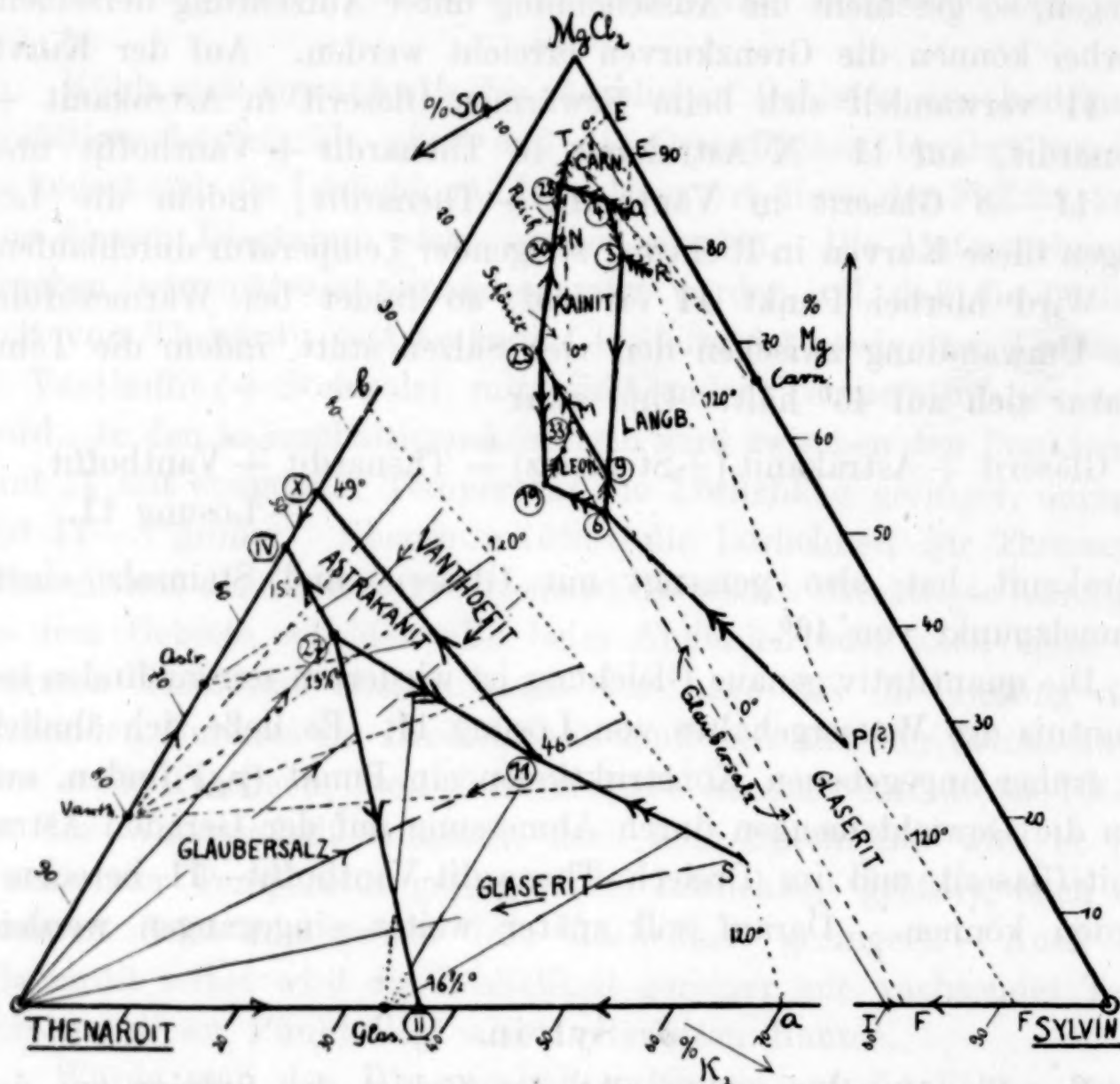


Fig. 19. Thenardit und Sylvin.

der größte Teil von Glaserit, unten liegen die Felder von Reichardt, Schönit und Glaubersalz. Dieses bedeutet, daß Lösungen auf den oberen Grenzfeldern beim Abkühlen mehr Sylvin ausscheiden als auf den unteren. Die sich beim Abkühlen bildenden Lösungen und Bodenkörpermengen lassen sich erst bei Kenntnis des Wassergehaltes angeben.

Wird beim Abkühlen eine Grenzkurve erreicht, so findet eine Umwandlung eines Salzes in ein zweites statt, indem die Kurve in Richtung sinkender Temperatur durchlaufen wird. So kann sich



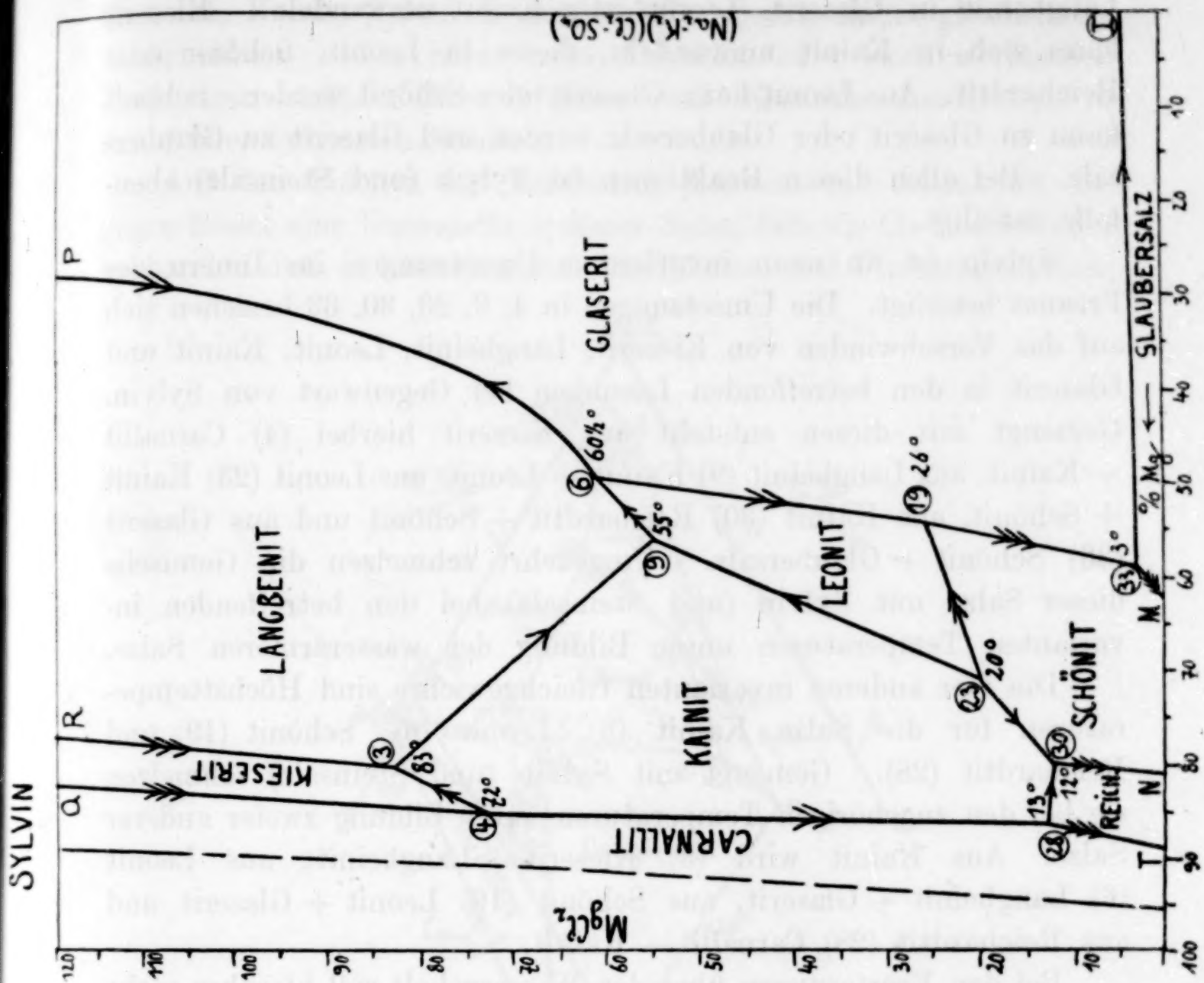
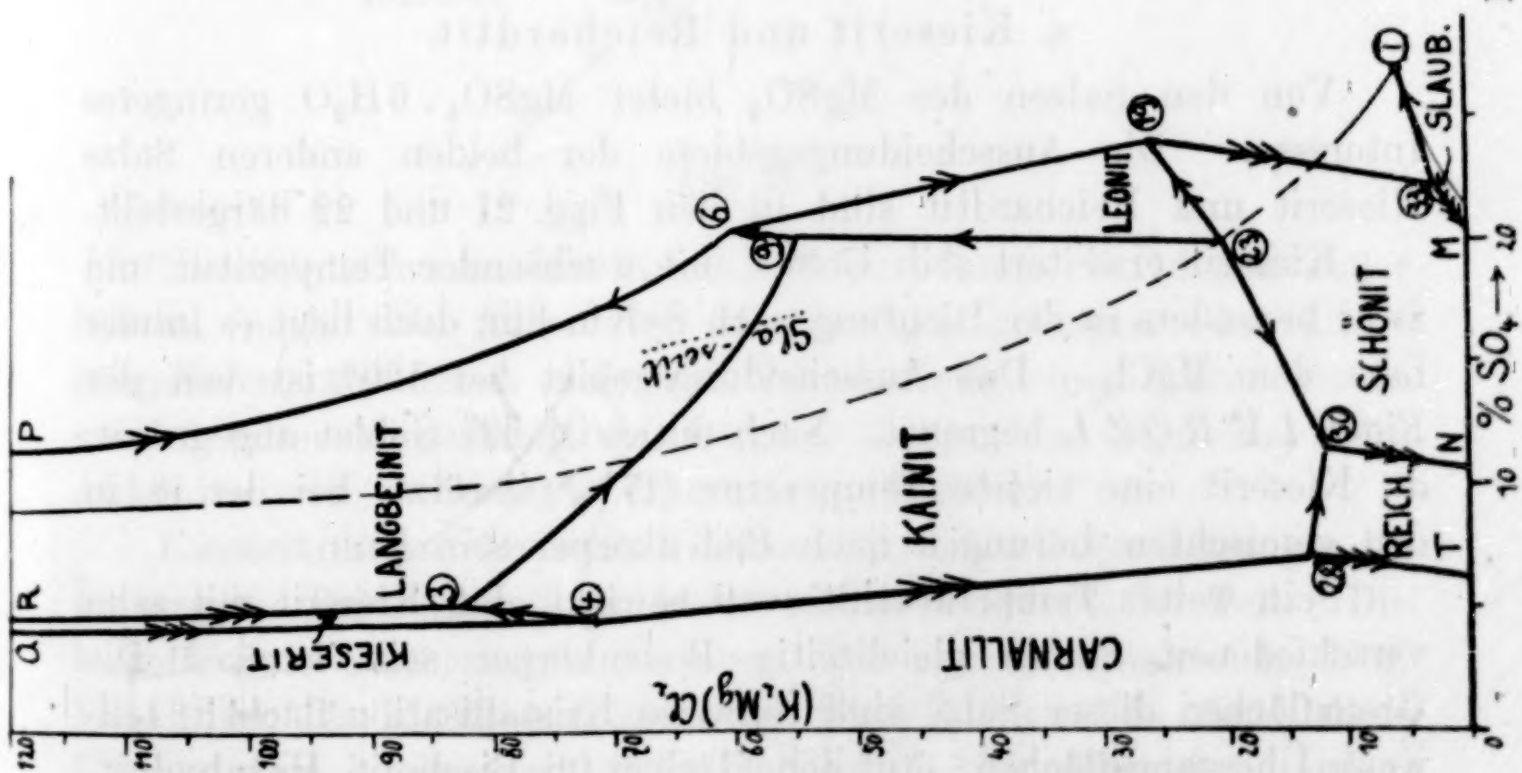


Fig. 20.



Langbeinit in Glaserit, Leonit oder Kainit umwandeln. Kieserit kann sich in Kainit umwandeln, dieser in Leonit, Schönit oder Reichardtit. Aus Leonit kann Glaserit oder Schönit werden. Schönit kann zu Glaserit oder Glaubersalz werden und Glaserit zu Glaubersalz. Bei allen diesen Reaktionen ist Sylvin (und Steinsalz) ebenfalls beteiligt.

Sylvin ist an neun invarianten Umsetzungen im Innern des Prismas beteiligt. Die Umsetzungen in 4, 9, 23, 30, 33 beziehen sich auf das Verschwinden von Kieserit, Langbeinit, Leonit, Kainit und Glaserit in den betreffenden Lösungen bei Gegenwart von Sylvin. Gemengt mit diesen entsteht aus Kieserit hierbei (4) Carnallit + Kainit, aus Langbeinit (9) Kainit + Leonit, aus Leonit (23) Kainit + Schönit, aus Kainit (30) Reichardtit + Schönit und aus Glaserit (33) Schönit + Glaubersalz. Umgekehrt schmelzen die Gemische dieser Salze mit Sylvin (und Steinsalz) bei den betreffenden invarianten Temperaturen unter Bildung der wasserärmeren Salze.

Die vier anderen invarianten Gleichgewichte sind Höchsttemperaturen für die Salze Kainit (3), Leonit (6), Schönit (19) und Reichardtit (28). Gemengt mit Sylvin (und Steinsalz) schmelzen sie bei den zugehörigen Temperaturen unter Bildung zweier anderer Salze. Aus Kainit wird (3) Kieserit + Langbeinit, aus Leonit (6) Langbeinit + Glaserit, aus Schönit (19) Leonit + Glaserit und aus Reichardtit (28) Carnallit + Kainit.

Bei den Erörterungen über den Wassergehalt soll hierüber mehr gesagt werden.

#### g. Kieserit und Reichardtit.

Von den Salzen des  $\text{MgSO}_4$  bietet  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  geringeres Interesse. Die Ausscheidungsgebiete der beiden anderen Salze Kieserit und Reichardtit sind in den Figg. 21 und 22 dargestellt.

Kieserit erweitert sein Gebiet mit wachsender Temperatur und zwar besonders in der Richtung nach Sylvin hin, doch liegt es immer nahe dem  $\text{MgCl}_2$ . Das Ausscheidungsgebiet bei  $120^\circ$  ist von der Figur *I Y R Q Z L* begrenzt. Nach unten ist das Gebiet abgegrenzt, da Kieserit eine tiefste Temperatur ( $17\frac{1}{2}^\circ$ ) besitzt, bei der es in den gemischten Lösungen noch Bodenkörper sein kann.

Sein weites Temperaturintervall bewirkt, daß Kieserit mit zehn verschiedenen Salzen gleichzeitig Bodenkörper sein kann. Die Grenzflächen dieser Salze sind teilweise Kristallisationsflächen, teilweise Übergangsflächen. Auf den Flächen für Bischofit, Hexahydrat,



Carnellit, Kainit, Sylvin, Leonit und Langbeinit findet gleichzeitige Ausscheidung zweier Salze beim Abkühlen oder beim isothermen Verdunsten statt. Diese Flächen sind Kristallisationsflächen in den früher erörterten Sinne.

Auf den Flächen für Vanthoffit, Loewit und Astrakanit dagegen findet eine Umwandlung dieser Salze, falls sie als Bodenkörper vorhanden sind, in Kieserit statt. Die Flächen sind Übergangsflächen.

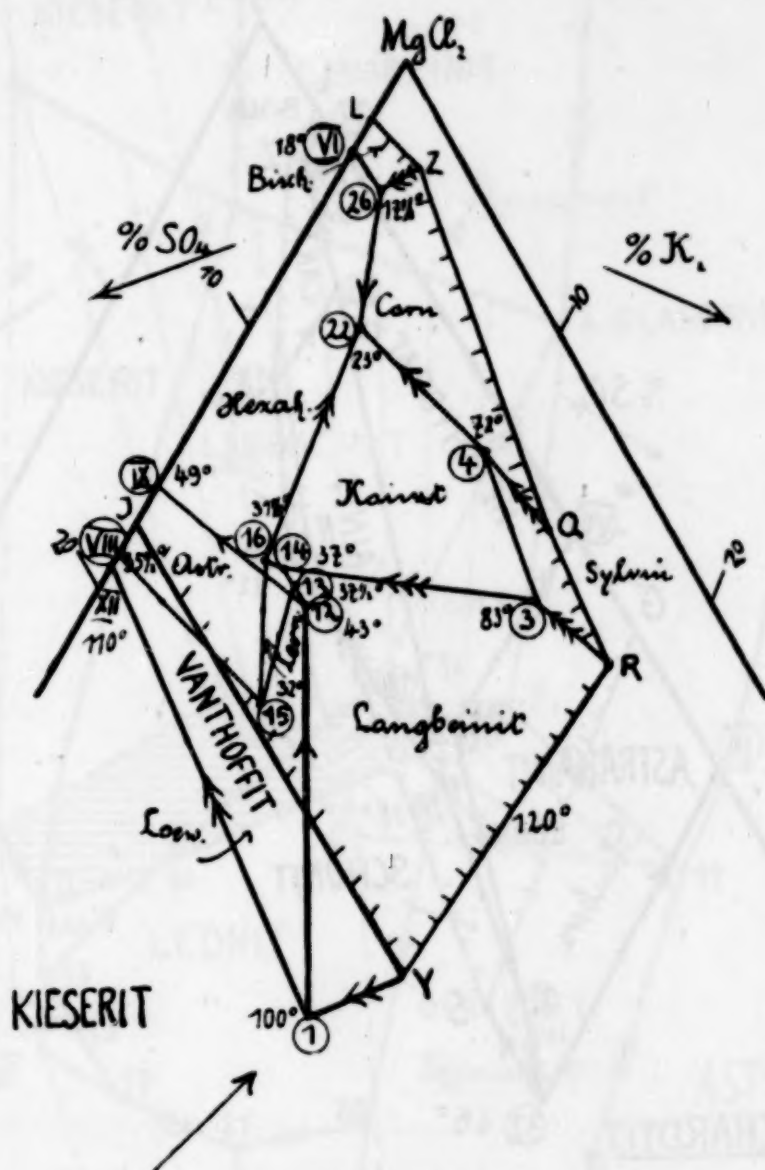


Fig. 21.

Die Grenzkurven sind Kristallisationsbahnen, auf denen außer Sylvin, noch zwei Salze zur Ausscheidung gelangen oder Übergangslinien, auf denen sich eine Verwandlung eines Salzes in ein zweites unter Mitwirkung von Lösung, Sylvin (und Steinsalz) beim Abkühlen oder isothermen Verdunsten vollzieht.

Kieserit nimmt an zehn Umsetzungen invarianter Lösungen im Innern des Prismas und an dreien auf der Grenzfläche Teil. Die betreffenden Umsetzungen beziehen sich auf die Punkte 1, 3, 4, 12, 13, 14, 15, 16, 22 und 26 sowie IX, VIII und VI. Auch diese Umsetzungen können erst später genauer auseinandergesetzt werden.





auf der Grenzfläche sind mit den Reichardt in Beziehung. Sie sind gegeben durch die Punkte 17, 18, 21, 24, 25, 28, 29, 30 und 32 sowie III, IV und VII.

Das Verhalten der verschiedenen Lösungen kann nach den vorhergehenden Auseinandersetzungen, soweit nicht der Wassergehalt in Frage kommt, leicht erkannt werden.

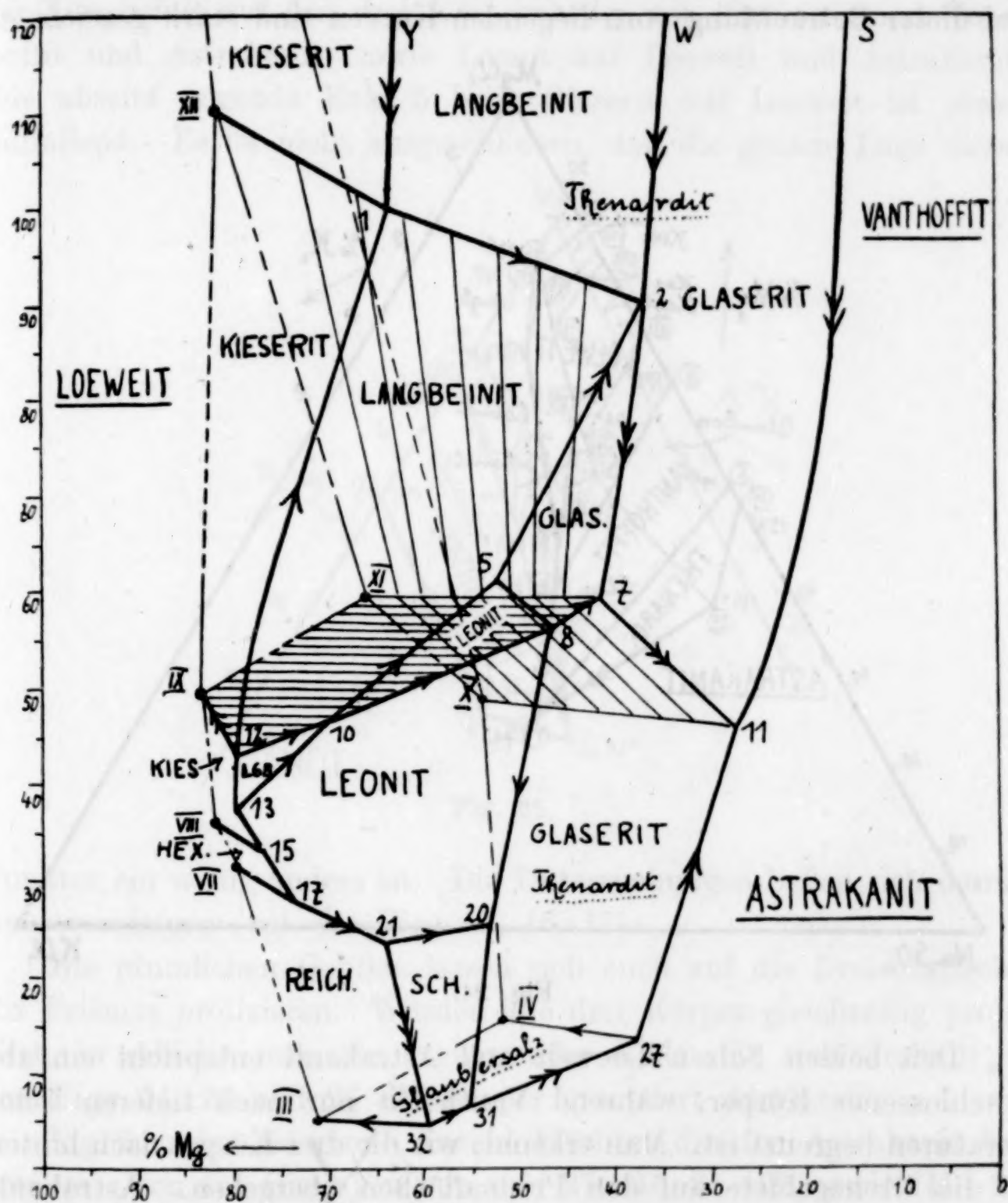


Fig. 23.

### ζ. Astrakanit-Loewit-Vanthoffit.

Die Salze Astrakanit, Loewit und Vanthoffit bilden im Prisma räumliche Gebilde aus, die sich bis zu der einen Grenzfläche erstrecken. Werden aus der Fig. 15 die zu diesen Systemen gehörenden Linien herausgesucht, so läßt sich die Fig. 23 konstruieren. In





Die Figur zeigt auch, in welcher Art die Grenzfläche für ein bestimmtes Salz, die sich auf einen der drei Körper bezieht, sich in eine für das gleiche Salz geltende Fläche fortsetzt, die einen anderen der drei Körper begrenzt. Die Fortsetzung von Kieserit auf den Vanthoffit darstellenden Körper in die gleiche Fläche auf Loewit und weiter Astrakanit ist ganz organisch. Das gleiche gilt für Langbeinit auf den drei Körpern oder von Thenardit auf Vanthoffit und Astrakanit, sowie Leonit auf Loewit und Astrakanit. Die abseits liegende Ecke 5 beim Glaserit auf Loewit ist etwas auffallend. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die genaue Lage dieses

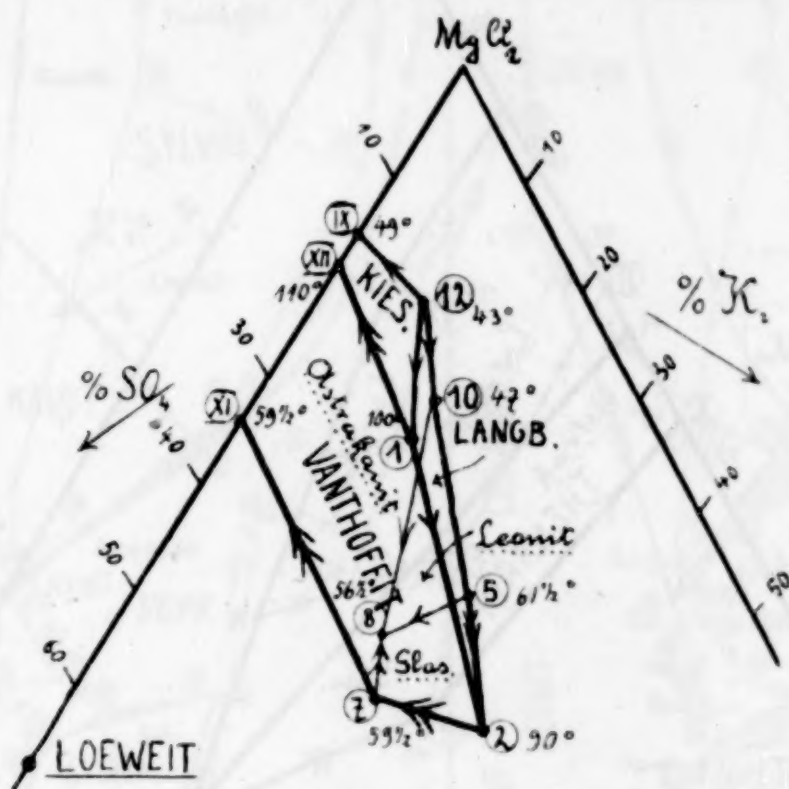


Fig. 25.

Punktes ein wenig anders ist. Die Untersuchungen ließen sich damit wohl vereinigen (vgl. die Figg. 15, 16, 17).

Die räumlichen Gebilde lassen sich auch auf die Dreiecksfläche des Prismas projizieren. Würden alle drei Körper gleichzeitig projiziert, so erhielte man ein verwirrendes Bild. Es sind deshalb in den Figg. 24, 25 und 26 die Körper gesondert dargestellt.

Fig. 24 zeigt die große Anzahl Flächen, die den Astrakanit begrenzen. Von den Grenzkurven sind 27—31. 31—32, sowie III—32 und IV—27 beim Glaubersalz ausführlich besprochen. Auf 21—32 scheiden sich außer Astrakanit die Salze Schönit und Reichardtit gleichzeitig ab.

Von den Grenzflächen des Astrakanitkörpers ist nur Loewitfläche eine solche, auf denen zwei Salze (Loewit und Astrakanit) gleichzeitig beim Abkühlen gesättigter Lösungen zur Ausscheidung ge-

langen. Alle übrigen Flächen sind Übergangsflächen, auf denen eine Umwandlung eines Salzes in ein anderes erfolgt.

Von den invarianten Lösungen 7, 8, 10, 11, 12, 13, 15, 17, 20, 21, 27, 31, 32 sowie III, IV, VII, VIII, IX, X, XI, an deren Umsetzung Astrakanit beteiligt ist, ist die Lösung 32, die sich auf das Verschwinden von Astrakanit als Bodenkörper gesättigter Lösungen des Systems bezieht, am meisten zu beachten. Alle die Umsetzungen,

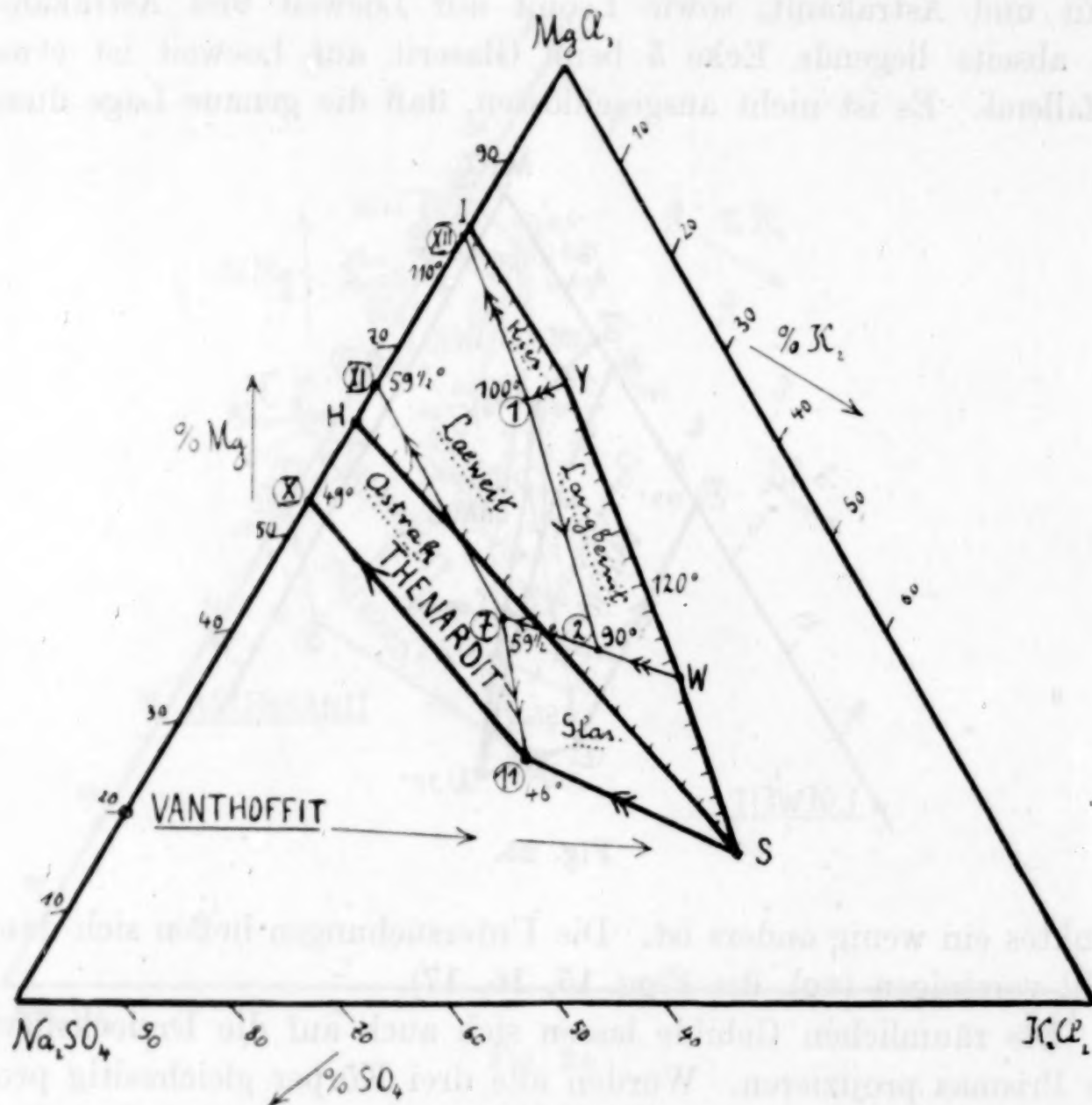


Fig. 26.

bei den invarianten Temperaturen können quantitativ, wie mehrfach bemerkt, erst später vollständig erörtert werden.

Wesentlich einfacher als das Gebiet des Astrakanits ist das für Loewit, wie es die Fig. 25 zeigt. Das Gebiet ist begrenzt von sechs Flächen, von Astrakanit bei tieferer und Vanthoffit höherer Temperatur, sowie von Glaserit, Leonit, Langbeinit und Kieserit.

Auf den Grenzflächen für Astrakanit, Kieserit und Langbeinit scheiden sich beim Abkühlen gesättigter Lösungen die Salze gleichzeitig mit Loewit aus. Die übrigen Grenzflächen sind Umwandlungs-



flächen, auf ihnen wandelt sich beim Abkühlen gesättigter Lösungen mit Loewit als Bodenkörper dieses Salz in die anderen Salze um. In diesem Falle liegt die tiefste Temperatur, bei der Loewit als Bodenkörper möglich ist, bei  $43^{\circ}$  im Punkte 12. Außer diesem invarianten Punkte finden sich noch solche in den Punkten 1, 2, 5, 7 und 10 sowie IX, XI und XII.

Das Gebiet des Vanthoffits, wie es im Dreieck liegt, stellt Fig. 26 dar. Diese zeigt, daß mit wachsender Temperatur sich das Ge-

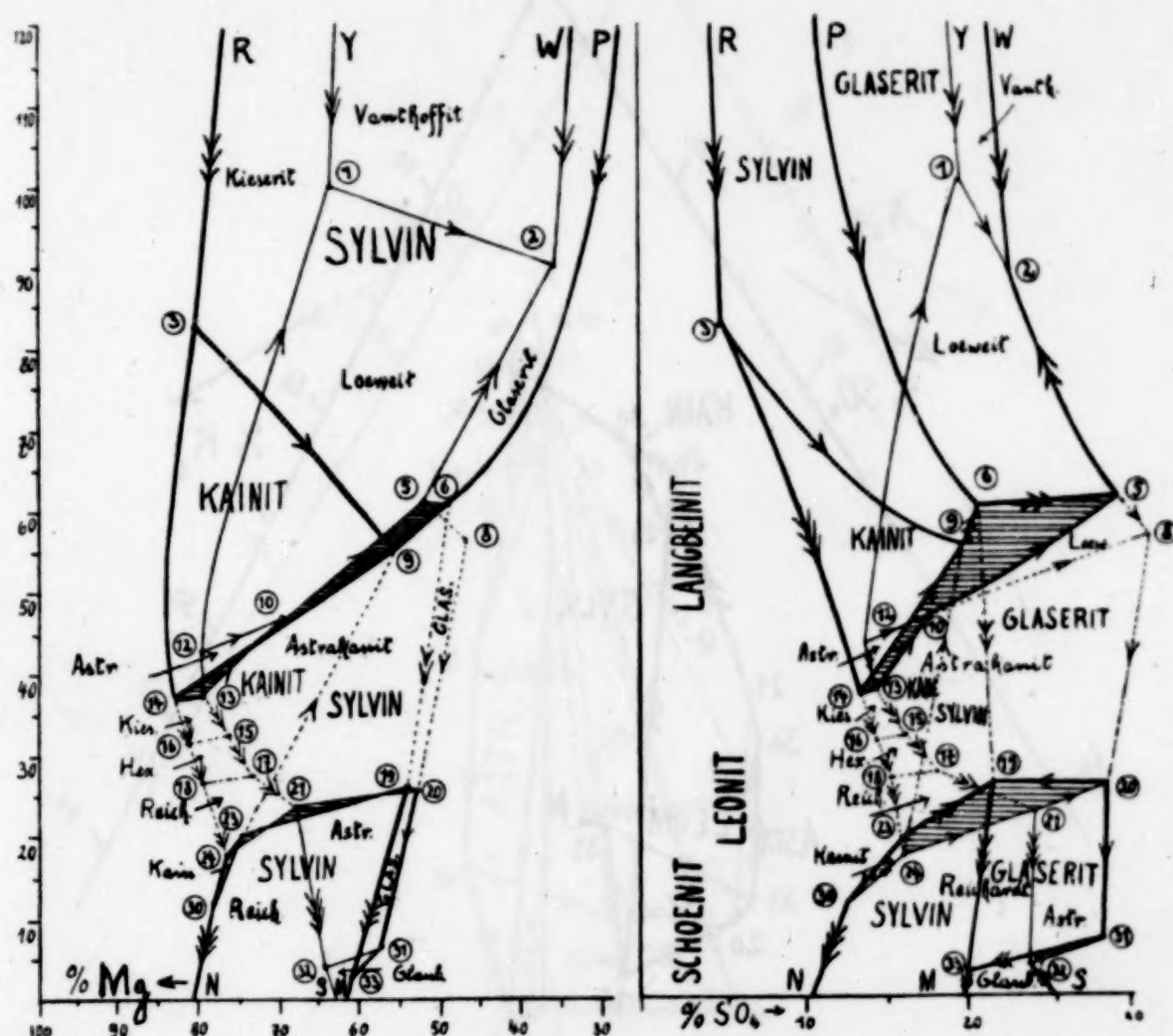


Fig. 27. Mg- und  $\text{SO}_4$ -Gehalt sämtlicher Schoenit, Leonit oder Langbeinit gesättigter Lösungen im System  $(\text{Na}_2\text{-K}_2\text{-Mg})(\text{Cl}_2\text{-SO}_4)$  bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium.

biet weit in die stark kaliumhaltigen hinein erstreckt. Der Vanthoffit darstellende Raum wird allseitig von Übergangsflächen begrenzt, wie man leicht aus der Temperaturrichtung auf den Grenzflächen, wenn man die Lage der die Salze darstellenden Punkte berücksichtigt, erkennt.

Die tiefste Temperatur für Vanthoffit liegt bei  $59\frac{1}{2}^{\circ}$  im Punkte 7. Sonstige invariante Punkte sind 1, 2, 11 sowie X, XI und XII.

η. Schönit, Leonit und Langbeinit.

Das Verhalten der zusammengehörenden Salze Schönit, Leonit und Langbeinit ist in den Figg. 27—30 dargestellt. Im Gegensatz

zu den drei vorher erörterten Salzen liegen für diese Salze die Gebiete vollständig im Innern des Prismas.

Die Fig. 27, die aus den Figg. 15 und 17 herausgeschält ist, zeigt den Zusammenhang aller für die Salze vorhandenen gesättigten Lösungen in bezug auf ihren Gehalt an Mg und  $\text{SO}_4$ .

Die begrenzenden Flächen, die gleichzeitig zu zwei Körpern

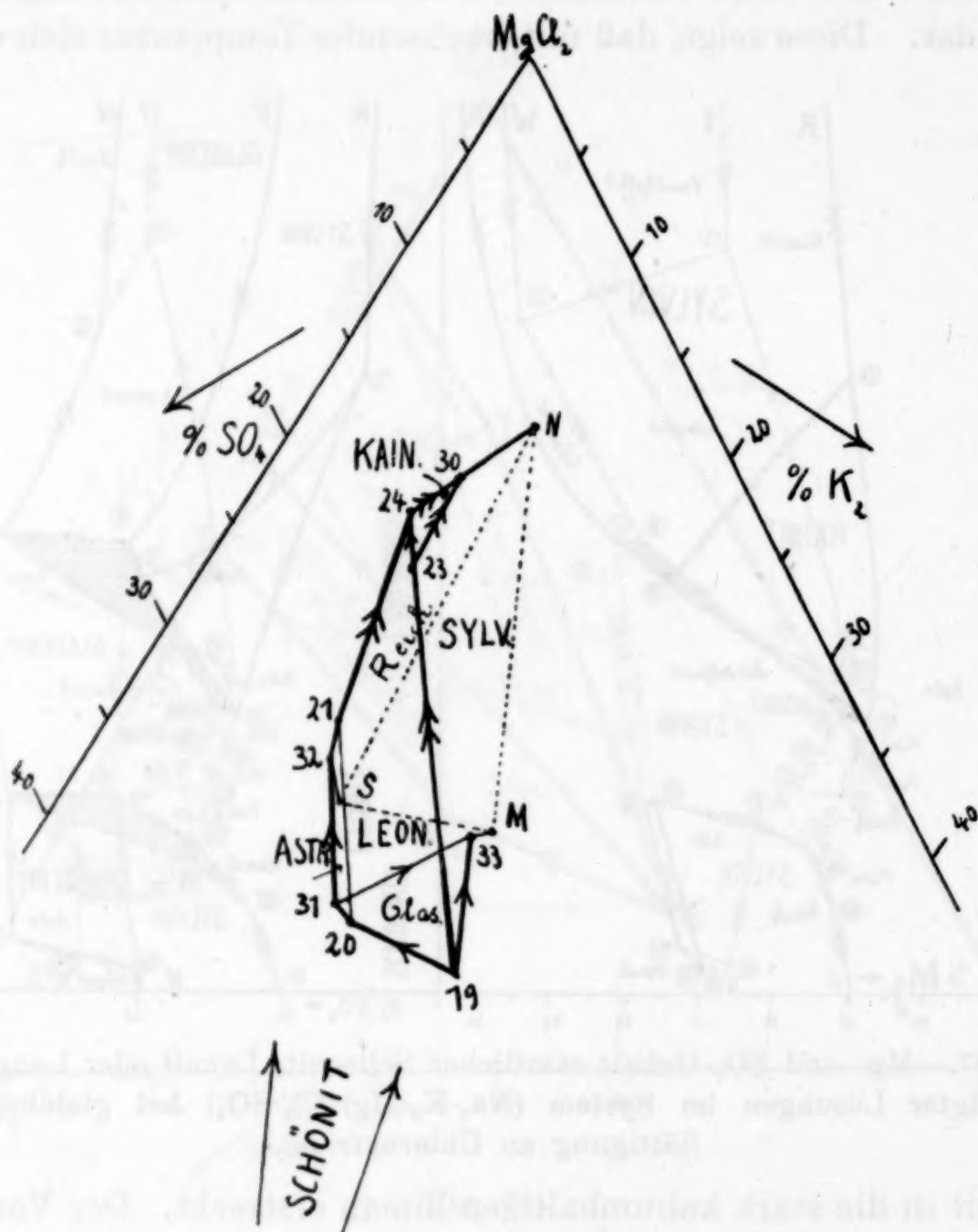


Fig. 28.

gehören, sind in der Figur schraffiert gezeichnet. Der Deutlichkeit wegen ist das Gebiet des Leonits nur punktiert gezeichnet.

Für Schönit stellt die Fig. 28 die Projektion auf die Dreiecksebene des dreiseitigen Prismas dar. Von den Grenzflächen sind die für Sylvinit, Kainit, Reichardtite solche, die gleichzeitig diese Salze mit Schönit zur Ausscheidung bringen können. Leonit, Astrakanit und Glaubersalz sind Übergangsflächen.



Das Gebiet des Leonits zeigt Fig. 29. Es erstreckt sich weiter nach den kaliumhaltigen Lösungen hin als Schönit. Kristallisationsflächen sind die Grenzflächen von Sylvin und Langbeinit, die übrigen sind Übergangsflächen. Auf den Grenzkurven bilden sich beim Abkühlen zwei Salze oder eines neu unter Aufzehrung anderer, wie später genauer erörtert werden soll.

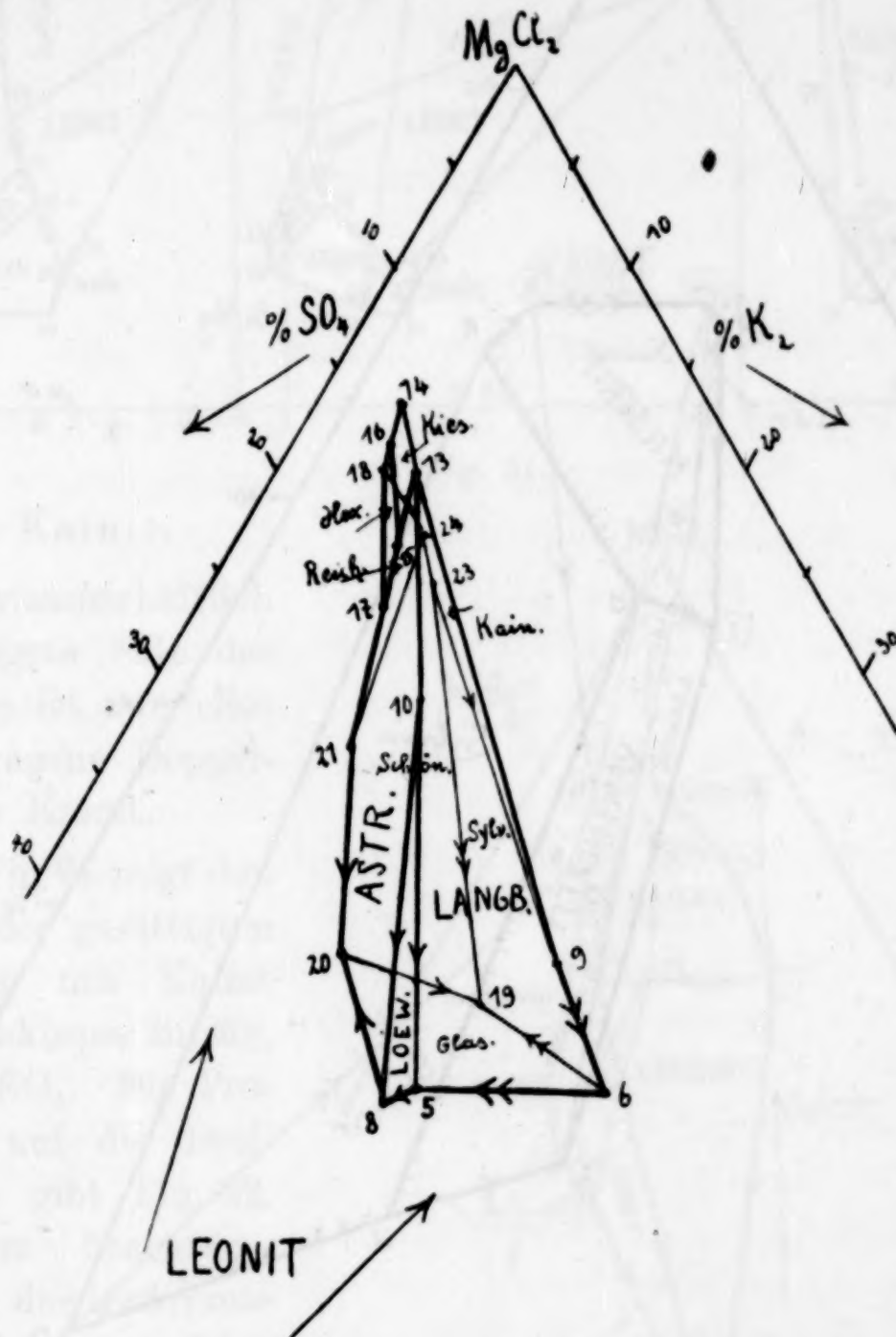
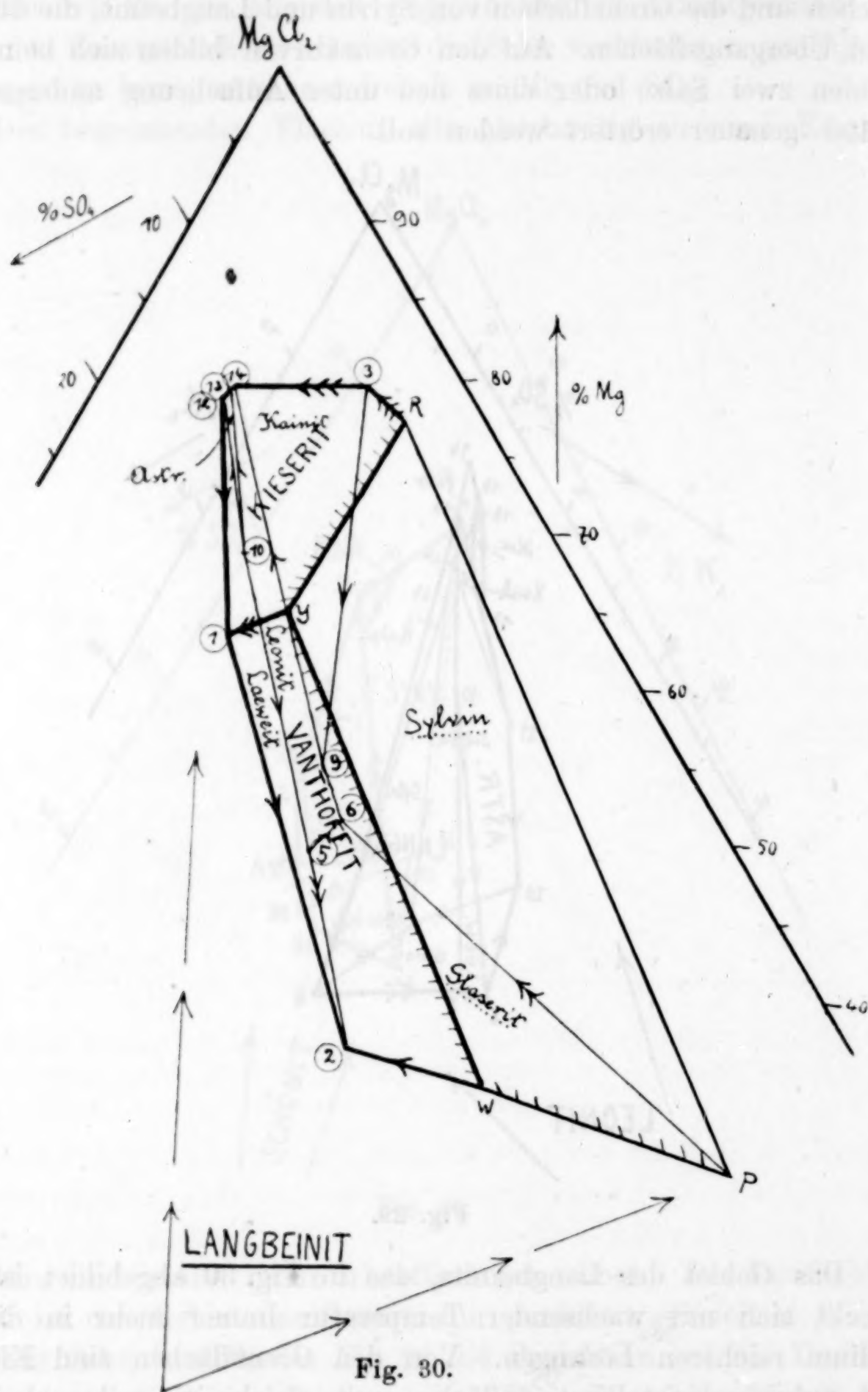


Fig. 29.

Das Gebiet des Langbeinit, das in Fig. 30 abgebildet ist, erstreckt sich mit wachsender Temperatur immer mehr in die an Kalium reicheren Lösungen. Von den Grenzflächen sind Kieserit und Sylvin, Kristallisationsflächen mit gleichzeitiger Ausscheidung von Sylvin oder Kieserit mit Langbeinit, die übrigen Grenzflächen von Vanthoffit, Glaserit, Loewit, Astrakanit, Leonit und Kainit sind Übergangsflächen.

Von den drei Salzen besitzt Schönit eine Höchsttemperatur seines Vorkommens in gesättigten Lösungen bei  $27^{\circ}$  im Punkte 19



und Langbeinit eine tiefste Temperatur von  $37^{\circ}$  in Punkt 14. Leonit besitzt eine tiefste Temperatur bei  $18^{\circ}$  im Punkte 24 und eine höchste bei  $61\frac{1}{2}^{\circ}$  im Punkte 5.



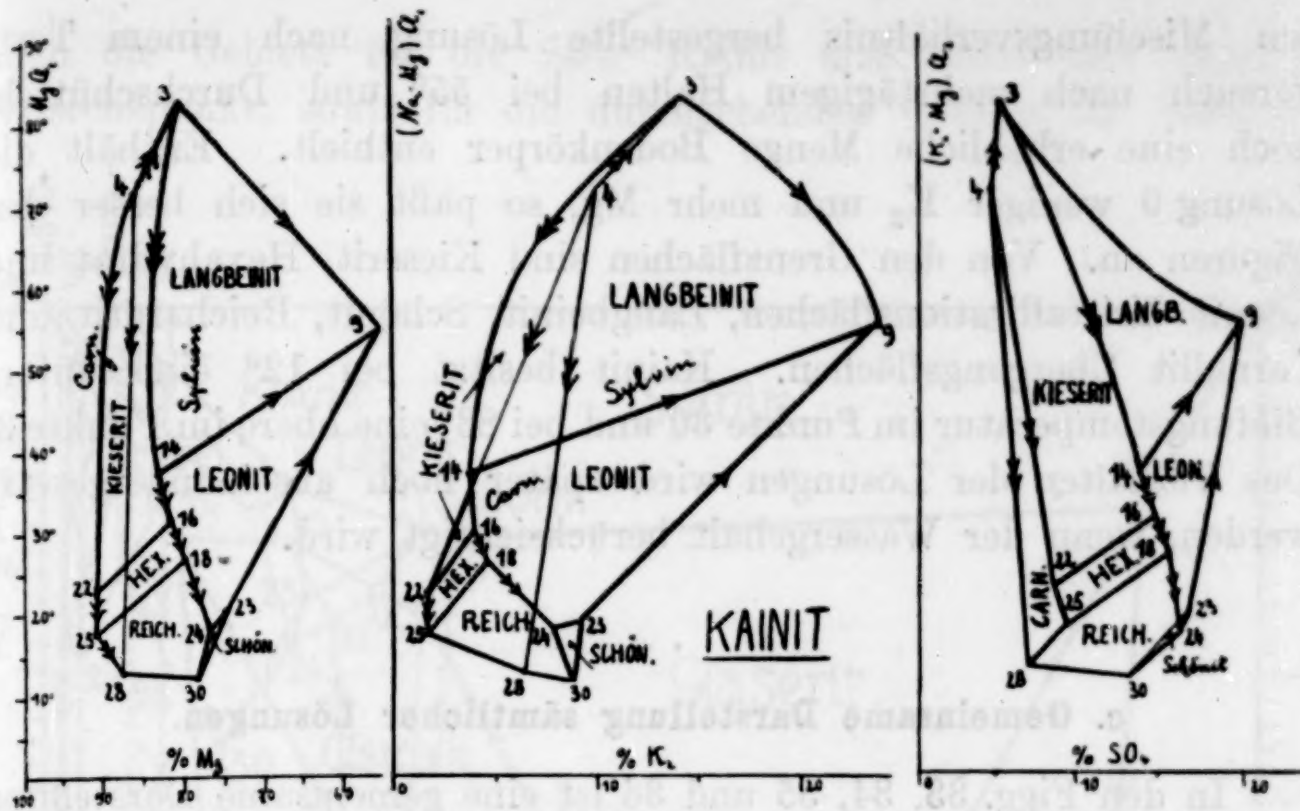


Fig. 31.

### 9. Kainit.

Das wissenschaftlich eigenartigste Salz des Systemes ist zweifellos das tetragene Doppelsalz, der Kainit.

Die Fig. 31 zeigt den Gehalt der gesättigten Lösungen mit Kainit als Bodenkörper an, Mg,  $K_2$  und  $SO_4$ . Die Projektion auf die Dreiecksseite gibt Fig. 32. Besonders beachtenswert ist der invariante Punkt 9, dessen Lage der Fig. 32 und der auf  $K_2$  bezüglichen Fig. 31 etwas un rundes gibt. Es erscheint mir nicht ausgeschlossen, daß dieser Punkt verlegt werden muß, besonders da eine nach dem bestimm-

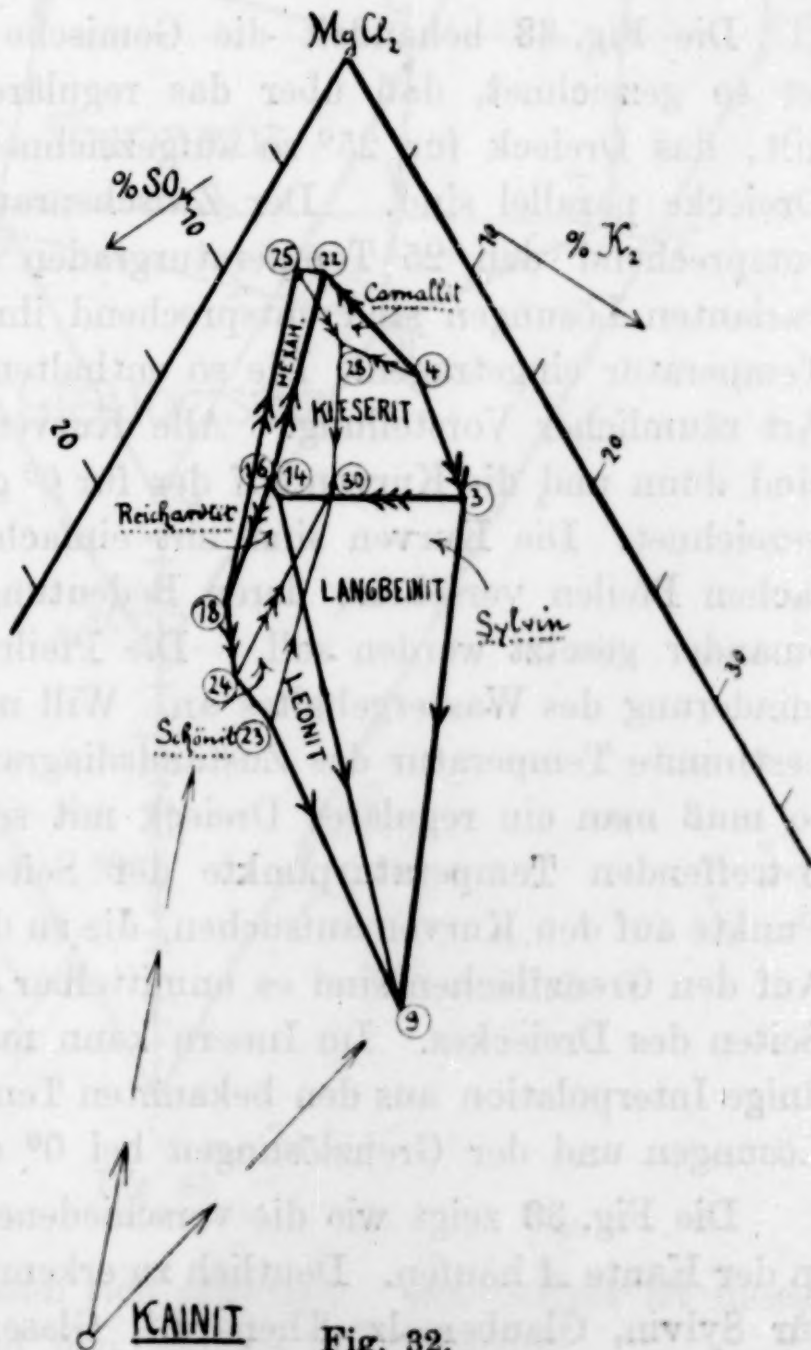


Fig. 32.

ten Mischungsverhältnis hergestellte Lösung nach einem Testversuch nach mehrtägigem Halten bei  $55^{\circ}$  und Durchschütteln noch eine erhebliche Menge Bodenkörper enthielt. Enthält die Lösung 9 weniger  $K_2$  und mehr Mg, so paßt sie sich besser den Figuren an. Von den Grenzflächen sind Kieserit, Hexahydrat und Leonit Kristallisationsflächen, Langbeinit, Schönit, Reichardtit und Carnallit Übergangsflächen. Kainit besitzt bei  $12^{\circ}$  eine untere Bildungstemperatur im Punkte 30 und bei  $83^{\circ}$  eine obere im Punkte 3. Das Verhalten der Lösungen wird später noch auseinandergesetzt werden, wenn der Wassergehalt berücksichtigt wird.

### c. Gemeinsame Darstellung sämtlicher Lösungen.

In den Figg. 33, 34, 35 und 36 ist eine gemeinsame Darstellung aller Lösungen zwischen  $0^{\circ}$  und  $110^{\circ}$  gemacht worden.

Die Fig. 33 behandelt die Gemische von  $0-25^{\circ}$ . Die Figur ist so gezeichnet, daß über das reguläre Dreieck, welches für  $0^{\circ}$  gilt, das Dreieck für  $25^{\circ}$  so aufgezeichnet ist, daß die Seiten der Dreiecke parallel sind. Der Zwischenraum ist in 25 Teile geteilt entsprechend den 25 Temperaturgraden Unterschied und die invarianten Lösungen sind entsprechend ihrer Zusammensetzung und Temperatur eingetragen. Die so enthaltene Zeichnung gewährt eine Art räumlicher Vorstellung. Alle Kurven im Innern des Prismas sind dünn und die Kurven auf der für  $0^{\circ}$  geltenden Fläche punktiert gezeichnet. Die Kurven sind mit einfachen, doppelten oder dreifachen Pfeilen versehen, deren Bedeutung später noch näher auseinander gesetzt werden soll. Die Pfeilrichtungen zeigen die Verminderung des Wassergehaltes an. Will man aus der Figur für eine bestimmte Temperatur das Zustandsdiagramm der Lösungen finden, so muß man ein reguläres Dreieck mit seinen Eckpunkten auf die betreffenden Temperaturpunkte der Seitenkanten legen, und die Punkte auf den Kurven aufsuchen, die zu dieser Temperatur gehören. Auf den Grenzflächen sind es unmittelbar die Durchschnitte mit den Seiten des Dreieckes. Im Innern kann man sie leicht durch geradlinige Interpolation aus den bekannten Temperaturen der invarianten Lösungen und der Grenzlösungen bei  $0^{\circ}$  oder  $25^{\circ}$  finden.

Die Fig. 33 zeigt wie die verschiedenen räumlichen Gebiete sich in der Kante A häufen. Deutlich zu erkennen sind die großen Räume für Sylvin, Glaubersalz, Thenardit, Glaserit und Reichardtit, aber



auch die Gebiete für die Salze Kainit und Leonit mit unteren Existenzpunkt, sowie für die durchgehenden Gebiete für Schönit,

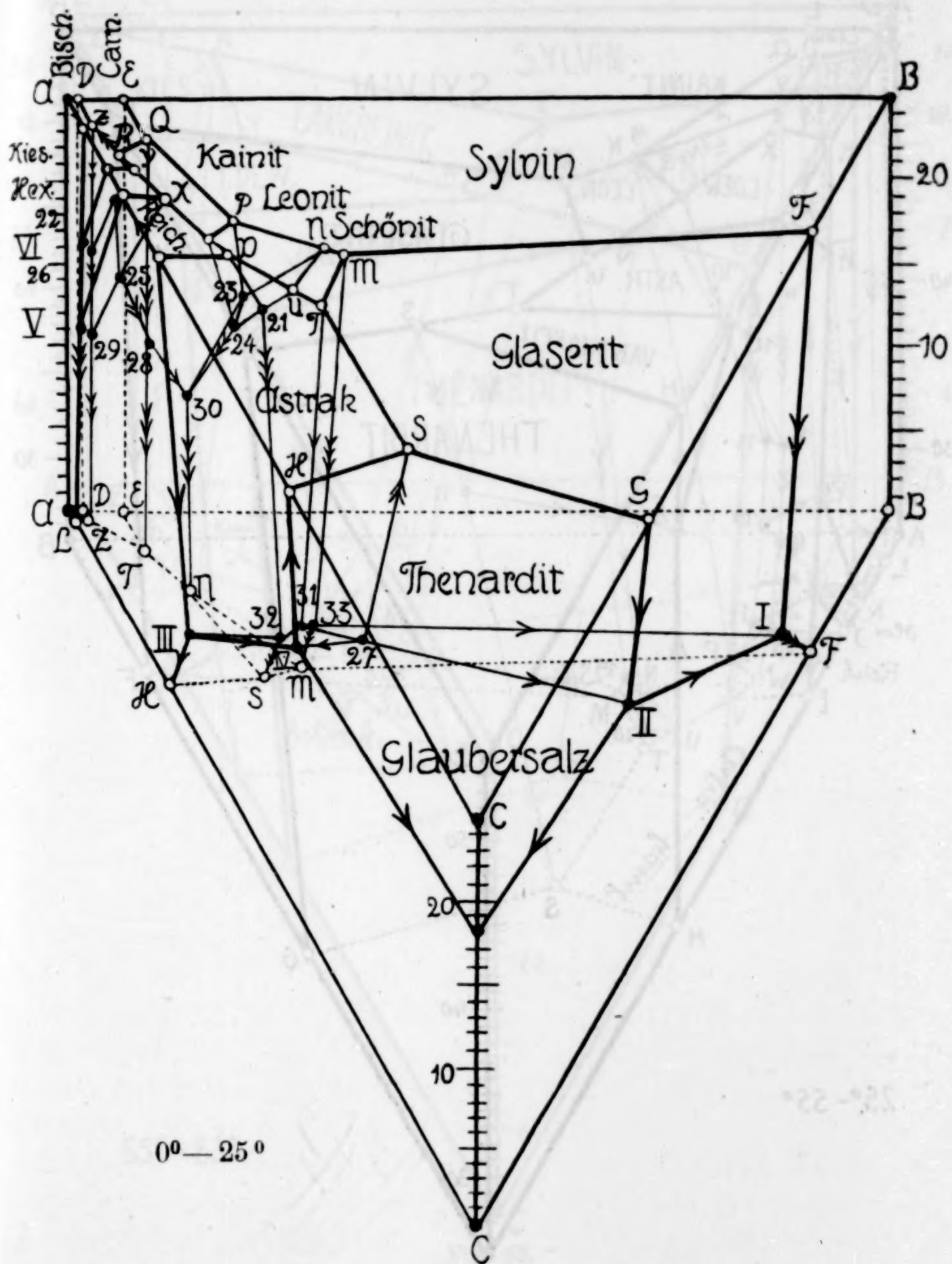


Fig. 33.

Bischofit und Carnallit lassen sich erkennen. Schwieriger ist dieses für Kaliumhexahydrat und den kleinen Kieseritraum.





Loewit und Vanthoffit, solche mit einer Höchsttemperatur Schönit, Reichardt und Kaliumhexahydrat.

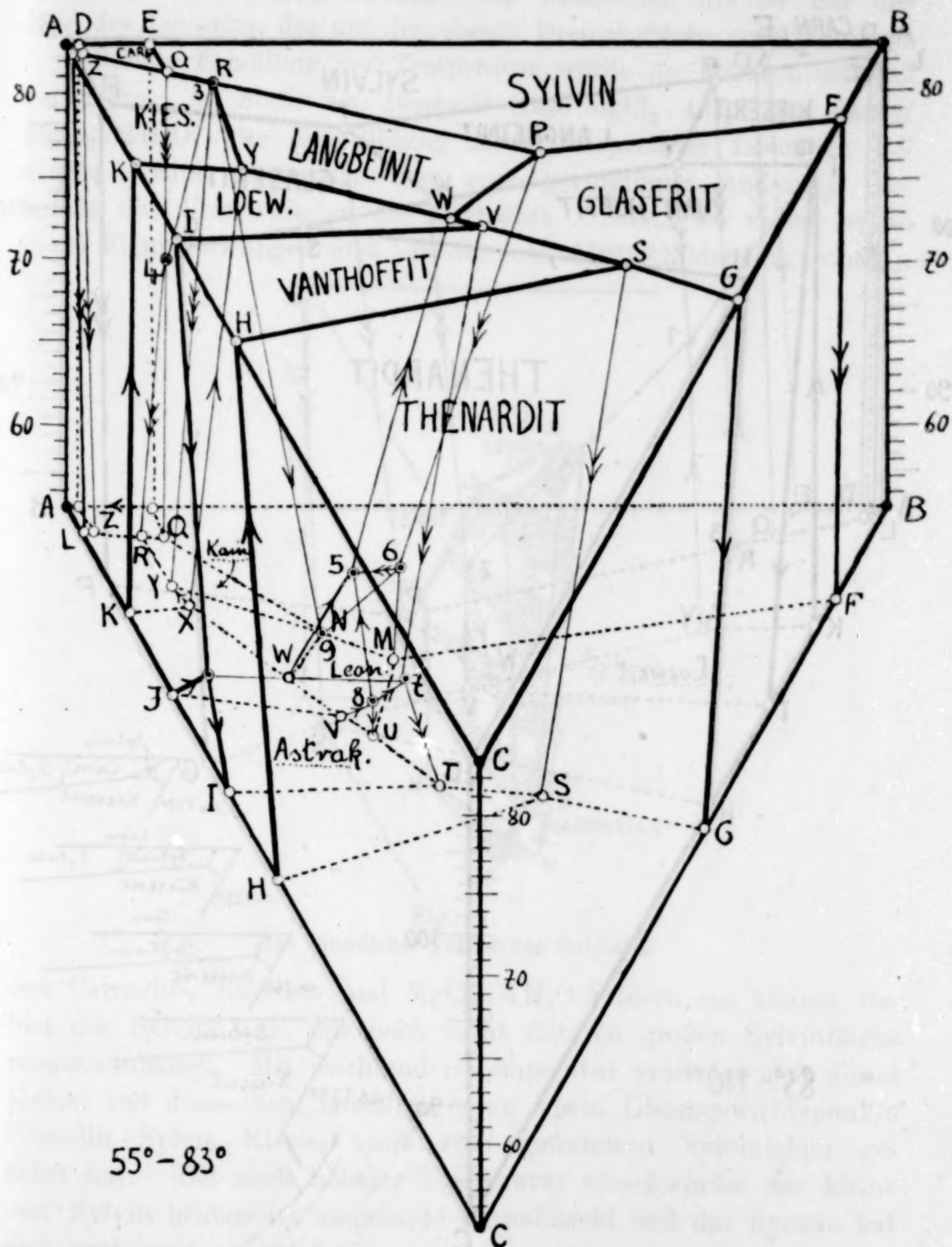


Fig. 35.

Die räumliche Darstellung vereinfacht sich weiter bei Übergang zu dem Gebiet zwischen  $55^{\circ}$  und  $83^{\circ}$ . Die Fig. 35 gibt wohl allseitig deutlich das Verhalten wieder. Es verschwinden die Salze





Beziehungen zwischen  $83^{\circ}$  und  $110^{\circ}$ . Das Bild hat sich gegen die vorigen wesentlich vereinfacht. Von besonderer Art ist nur das Feld des Loeweits, das auf der oberen Dreiecksfläche in XII endigt.

Weitere Erhöhung der Temperatur würde die Figur nicht viel verändern. An Stelle von Bischofit träte  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und darauf  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , was die Bildung zweier invarianter Lösungen bedingte. Eine eigenartige aber auch geringfügige Änderung veranlaßt das Verschwinden des Carnallits. Dieses ist unten rechts in der Figur kurz angedeutet. Wenig unter  $152\frac{1}{2}^{\circ}$  bildet sich zwischen

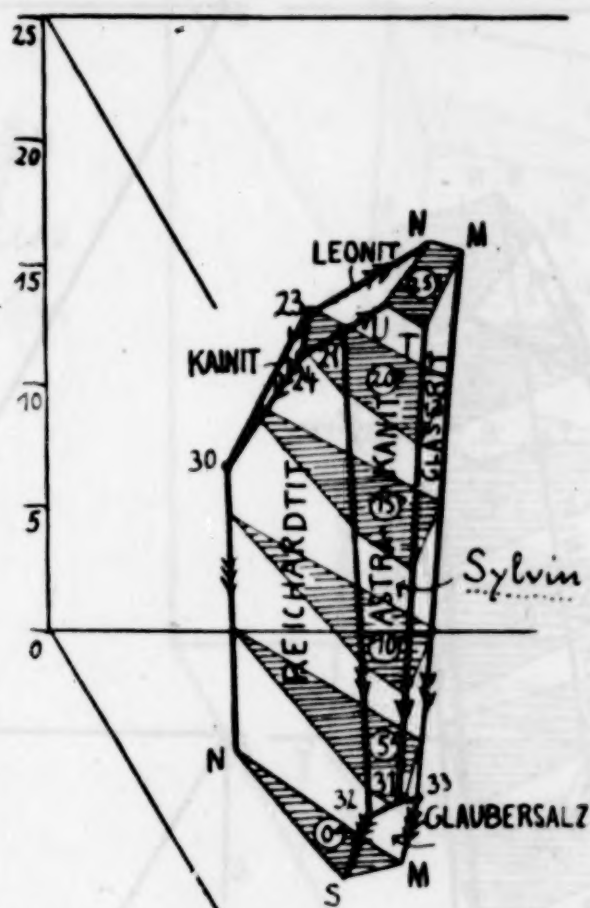


Fig. 37.

Das räumliche Gebiet des Schönlits.

den Carnallit-, Kieserit- und  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Feldern ein kleines Gebiet des Sylvin aus, das noch nicht mit der großen Sylvinfläche zusammenhängt. Mit wachsender Temperatur vereinigt sich dieses Gebiet mit demselben, nachdem es zu einem Gleichgewichtspunkte Carnallit - Sylvin - Kieserit mit zwei getrennten Sylvinfelder geführt hat. Bei noch höherer Temperatur verschwindet das kleine von Sylvin beiderseits umgrenzte Carnallitfeld und das System hat sich noch weiter vereinfacht.

Eine weitere Verfolgung des Systemes bis zum Verschwinden der noch vorhandenen Hydrate  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und Kieserit erscheint unnötig.

Der Deutlichkeit wegen sind noch die Raumgebiete für die vier

nicht den Seitenflächen anliegenden Salze aus den Figg. 34—36 herausgeschnitten und in den Bildern 37, 38, 39 und 40 geordnet dargestellt.

Die Fig. 37 zeigt Schönit zwischen  $0^{\circ}$  und  $25^{\circ}$ . In den Körper sind schraffierte Flächen eingezeichnet, die von 5 zu  $5^{\circ}$  die Veränderung des Gebietes im Prisma anzeigen. Zeichnet man in der

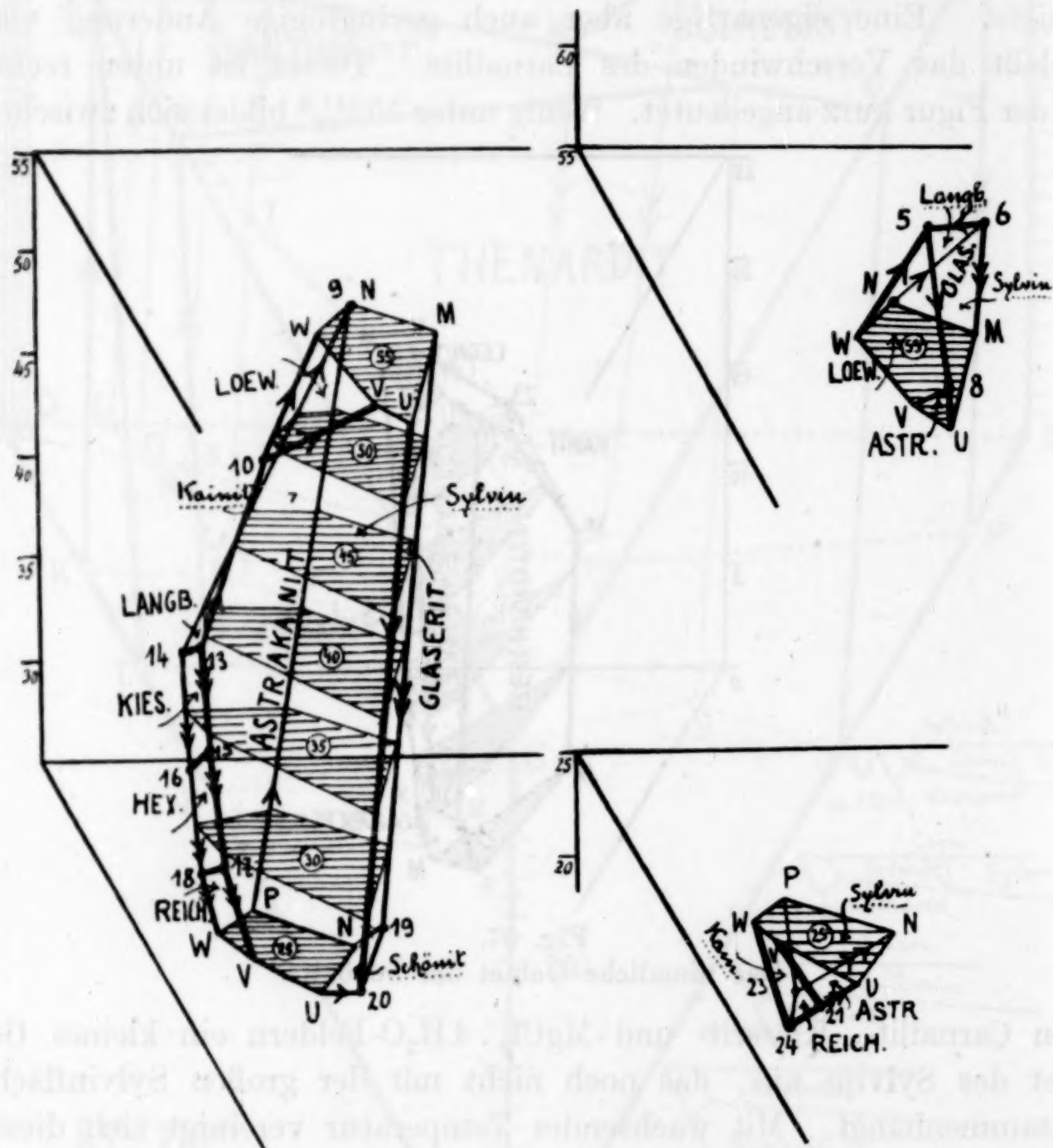


Fig. 38. Leonit zwischen  $18^{\circ}$  und  $61\frac{1}{2}^{\circ}$ .

linken Seitenkante für diese Temperaturen Parallele zu den Dreiecks-kanten, so erhält man unmittelbar das Feld für Schönit bei den zugehörigen Temperaturen. Die Darstellung gibt deutlich die Veränderung wieder, die das Verschwinden von Glaubersalz als Grenzkörper und das Auftreten von Astrakanit, Glaserit, Kainit und Leonit veranlaßt.

In Fig. 38 ist die Darstellung für Leonit angegeben. Die drei



Teile der Figur aneinandergesetzt würden deutlich den Gesamtkörper wiedergeben. Auch hier sind von 5 zu 5° die Gebiete im Dreieck schraffiert wiedergegeben.

Die Fig. 39 zeigt das Langbeinitgebiet an. Man sieht deutlich an der Neigung des Körpers, wie die Lösungen immer reicher an  $K_2$  sowie in geringerem Maße an  $SO_4$  werden; eine Fortsetzung bis 110° würde dieses noch deutlicher machen.

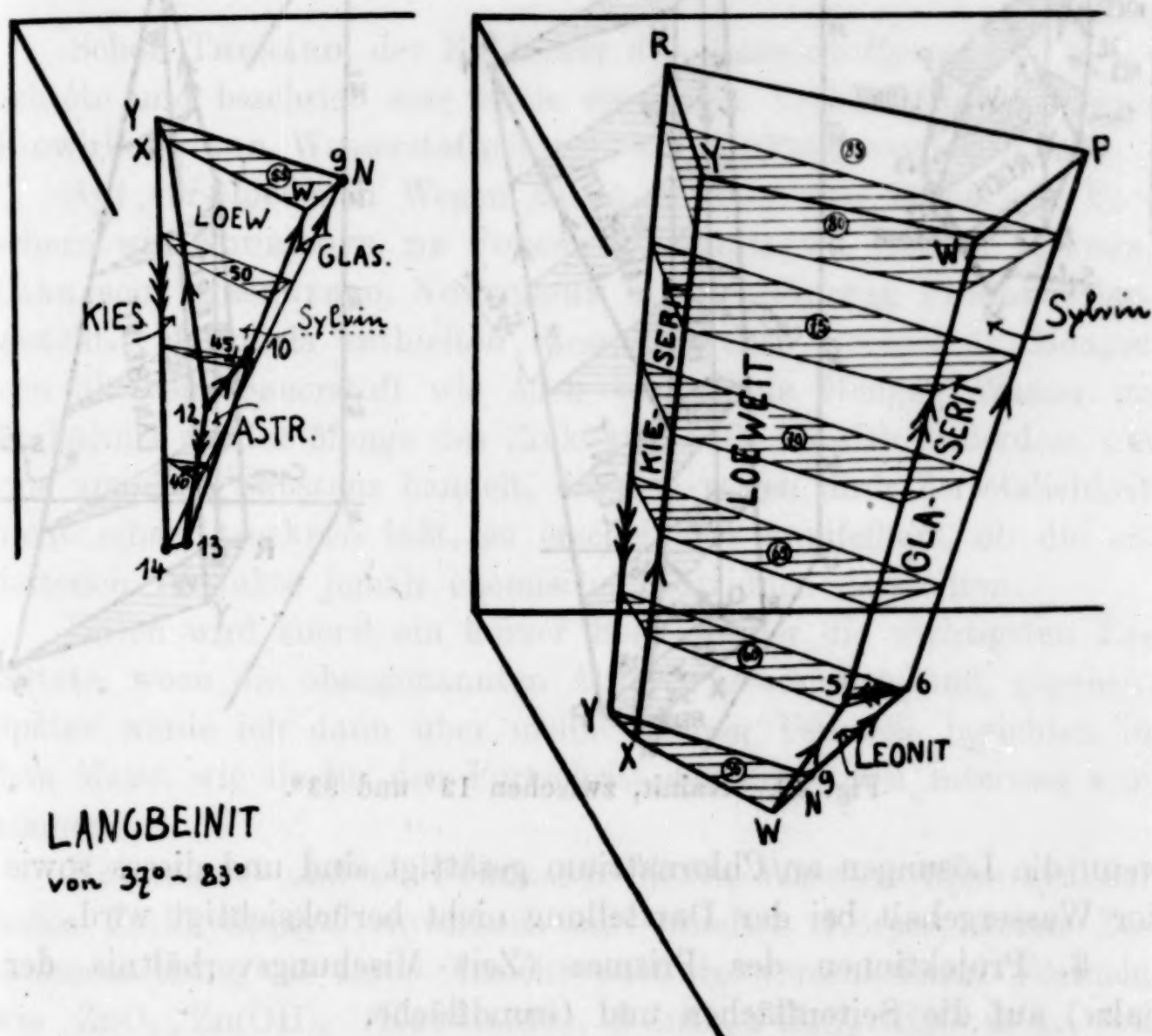


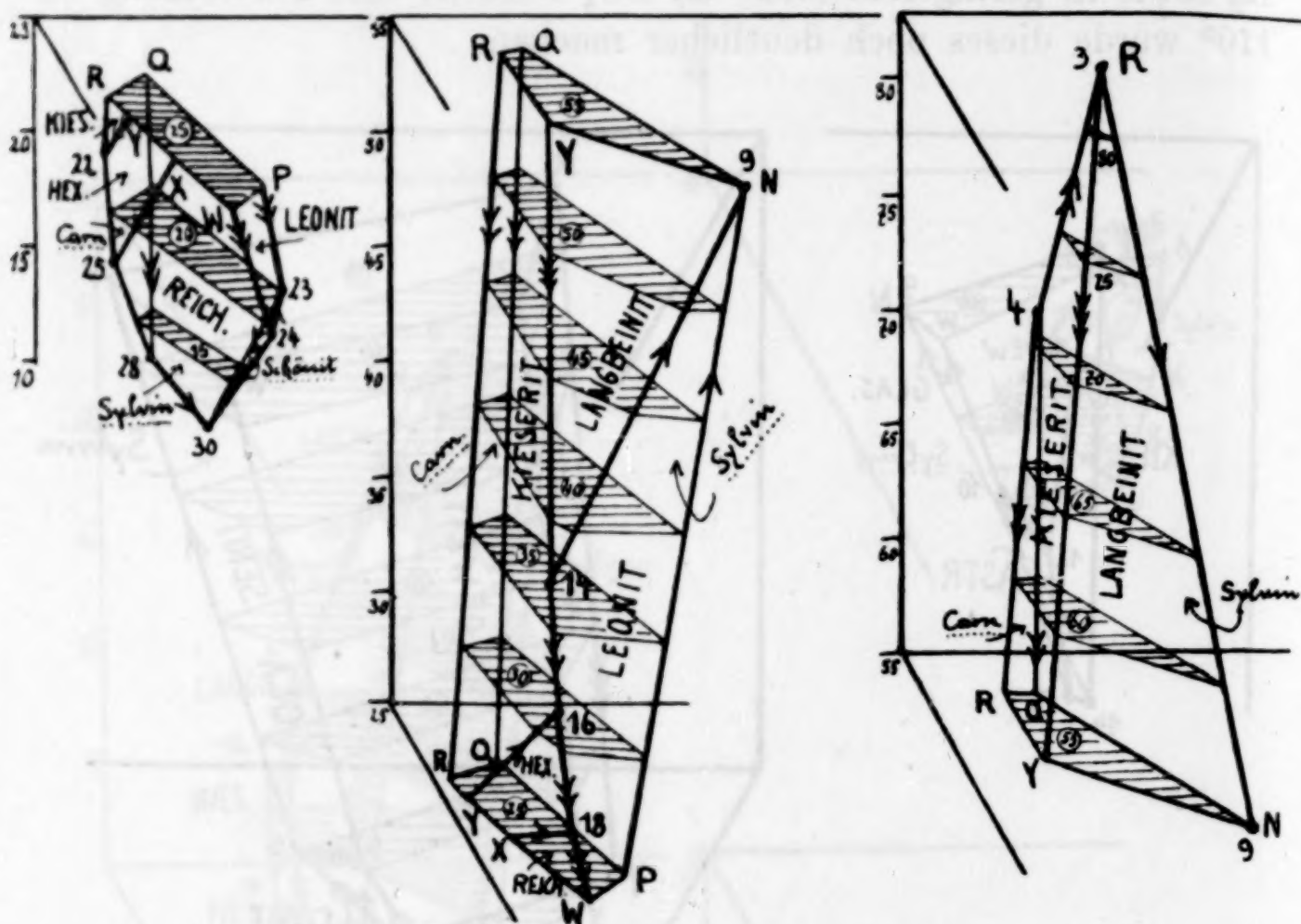
Fig. 39.

Die drei Teile der Fig. 40 endlich geben das Raumgebiet des Kainits wieder. Die schraffierten Felder zeigen, daß dem Kainit im Dreieck stets nur ein kleines Feld zukommt. Auch in dieser Darstellung liegt Punkt 9 etwas auffallend weit weg und veranlaßt dadurch für 55° die Bildung eines Viereck mit recht spitzem Winkel.

Es würde leicht sein, auch für alle anderen Salze ähnliche Figuren zu zeichnen, soll jedoch hier unterbleiben.

### Zusammenfassung.

1. Vergleich der Darstellungsarten der gesättigten Salzlösungen doppelt-ternärer Salzgemische.
2. Genaue Darstellung der zwischen  $0^{\circ}$  und  $120^{\circ}$  gesättigten Lösungen von  $(\text{Na}_2 \cdot \text{K}_2 - \text{Mg})(\text{Cl}_2 - \text{SO}_4)$ , bei Benutzung eines Prismas.



**Fig. 40. Kainit, zwischen 12° und 83°.**

wenn die Lösungen an Chlornatrium gesättigt sind und dieses sowie der Wassergehalt bei der Darstellung nicht berücksichtigt wird.

3. Projektionen des Prismas (Zeit - Mischungsverhältnis der Salze) auf die Seitenflächen und Grundfläche.
4. Zerlegung des räumlichen Modells zwecks Auseinandersetzung des Verhaltens der verschiedenen Salze.

(Fortsetzung folgt.)

*Hannover, Kgl. Technische Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Februar 1917.



## Über Zinkperhydrat.

Von F. W. SJÖSTRÖM.

Schon THENÁRD, der Entdecker des Wasserstoffperoxyds, beobachtete und beschrieb eine labile chemische Verbindung, die durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Zinkhydroxyd entstand.

Auf verschiedenen Wegen haben nachher eine Reihe von Forschern wie KOURILOFF, DE FORCRAND, EIJKMANN, EBLER, KRAUSE, CARRASCO, RIESENFELD, NOTTEBOHM u. a. gleichartige Produkte dargestellt. Mehrmals enthielten diese Produkte wechselnde Mengen von aktivem Sauerstoff wie auch wechselnde Mengen Wasser im Verhältnis zu der Menge des Zinkoxyds. Da es sich außerdem um eine amorphe Substanz handelt, die sich wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht scharf trocknen läßt, so erscheint es zweifelhaft, ob die erhaltenen Produkte jemals chemische Individuen darstellten.

Unten wird zuerst ein kurzer Bericht über die wichtigsten Resultate, wozu die obengenannten Autoren gekommen sind, gegeben. Später werde ich dann über meine eigenen Versuche berichten in dem Maße, wie sie für den Fortschritt der Frage von Interesse sein können.

KOURILOFF<sup>1</sup> und DE FORCRAND<sup>2</sup> ließen Wasserstoffperoxyd auf festes Zinkhydroxyd einwirken und erhielten Körper, deren Zusammensetzung sie ihrer Ansicht nach in verschiedenen Formeln wie  $\text{ZnO}_2 \cdot \text{Zn(OH)}_2$  (KOURILOFF),  $3 \text{ZnO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  u. a. (DE FORCRAND) ausdrücken. Doch rechtfertigen die angeführten Analysen diese Formeln nicht ausreichend.

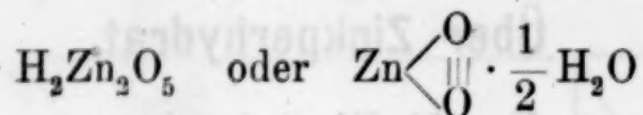
EIJKMANN<sup>3</sup> erhielt durch Einwirkung von 30%iger Wasserstoffperoxydlösung auf ammoniakalische Zinksulfatlösung einen Körper, dem er die Formel  $3 \text{ZnO}_2 \cdot \text{Zn(OH)}_2$  zuschreibt. Ebenso wenig rechtfertigt hier die Analyse die angeführte Formel.

<sup>1</sup> KOURILOFF, *Ann. Chim. Phys.* [6] **23** (1891), 429 und *Compt. rend.* **137** (1903), 618.

<sup>2</sup> DE FORCRAND, *Compt. rend.* **134** (1902), 631; **135** (1902), 103.

<sup>3</sup> EIJKMANN, *Chem. Centralbl.* **1905**, I, 23.

KRAUSE<sup>1</sup> und EBLER<sup>2</sup> haben eine Reihe Versuche ausgeführt, Zinkperoxyd durch Umsetzung von Zinkäthyl mit Wasserstoffperoxyd in wasserfreier ätherischer Lösung herzustellen. Obgleich sie auf diesem Wege kein Zinkperoxyd von konstanter Zusammensetzung erhielten, haben sie doch die Formel



als wahrscheinlich aufgestellt. Im Interesse einer einheitlichen Nomenklatur schlagen sie den Namen Zinkperoxyt vor und wollen hiermit das mit  $\frac{1}{2}$  Mol Wasser verbundene normale Zinksalz des Wasserstoffperoxyds bezeichnen.

Durch Einwirkung von entwässerter ätherischer Wasserstoffperoxydlösung auf reines Zinkoxyd erhielt CARRASCO<sup>3</sup> Körper, denen er die Formeln  $\text{Zn}_4\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Zn}_3\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zuschreibt. Seiner Anschauung gemäß sollen es Perzinksäuren sein. Analysenresultate betreffend die einzelnen Präparate wurden jedoch nicht vorgelegt. Auch wird es von T. SLATER PRICE<sup>4</sup> bezweifelt, daß die erhaltenen Verbindungen Persäuren sind.

Bei ihren Studien über Zinkperoxyd gingen RIESENFELD<sup>5</sup> und NOTTEBOHM<sup>6</sup> von Lösungen verschiedener Zinksalze in konzentrierter Wasserstoffperoxydlösung aus. Die genannten Lösungen wurden mit Alkalien unter möglicher Variation der Versuchsbedingungen gefällt. Die entstandenen Niederschläge wurden abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Einige der so hergestellten Präparate wurden zuerst Anreicherungsversuchen (mit konzentrierter Wasserstoffperoxydlösung) und dann Entwässerungsversuchen unterworfen. Das an Sauerstoff reichste und gleichzeitig wasserärmste Produkt, das sie auf diesem Wege erhielten, hatte folgende Zusammensetzung: Zinkoxyd 74.37, aktiver Sauerstoff 13.20, Wasser (aus der Differenz berechnet) 12.43 v. H. Dieses Produkt konnte keine bestimmte Formel für sich in Anspruch nehmen. Die Existenz eines

<sup>1</sup> R. L. KRAUSE, Über die Einwirkung von Hydrazin, Wasserstoffperoxyd und Hydroxylamin auf Zinkäthyl usw. Inaug.-Dissert., Heidelberg 1910.

<sup>2</sup> EBLER und KRAUSE, *Zeitschr. anorg. Chem.* **71** (1911), 150.

<sup>3</sup> CARRASCO, *Gazz. chim. ital.* [1] **41**, 16.

<sup>4</sup> T. SLATER PRICE, *Peracids and their salts*. London 1912, p. 4.

<sup>5</sup> RIESENFELD und NOTTEBOHM, *Zeitschr. anorg. u. allg. Chem.* **90** (1914), 150.

<sup>6</sup> WALTER NOTTEBOHM, Über Zinkperoxyd und die Peroxyde der Erdalkalien. Die thermische Bildung von Calciumperoxyd. Inaug.-Dissert., Freiburg i. Br. 1915.

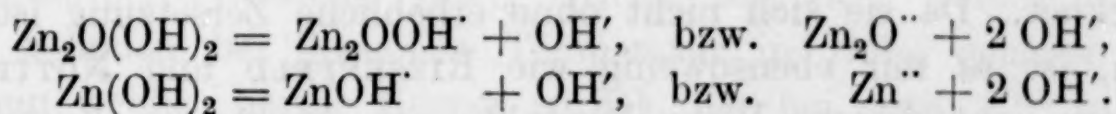


echten, aus wäßriger Lösung hergestellten Zinkperoxyds, das auf 1 Atom Zink 1 Atom aktiven Sauerstoff enthält, ist aber von ihnen damit erwiesen worden. Der Umstand, daß einige Präparate weniger Mol Wasser als aktiven Sauerstoff hatten, beweist dagegen, daß man es entgegen der Ansicht DE FORCRANDS mit wirklichen Zinkperoxyden zu tun hat und nicht mit Zinkoxyd, an das Wasserstoffperoxyd angelagert ist. Chemische Individuen konnten sie indessen nicht isolieren und NOTTEBOHM (l. c.), der eine große Anzahl von Präparaten hergestellt und analysiert hat, läßt sich deswegen folgendermaßen aus: „Es kann sich daher in allen Fällen nur um Gemische von  $\text{ZnO}_2$  und  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  handeln, so daß man die erhaltenen Zinkperoxyde als Zersetzungsprodukte des  $\text{ZnO}_2$  aufzufassen hat.“

### Eigene Versuche.

In seinen Studien über die Löslichkeit von Zinkhydroxyd in Alkalien hat OSKAR KLEIN<sup>1</sup> erwiesen, daß von Zinkhydroxyd bei Zimmertemperatur wenigstens drei Modifikationen vorhanden sind, die er mit *A*, *B* und *C* bezeichnet. *A* entsteht z. B., wenn man in Kalilauge eine hinreichende Menge Zinksulfatlösung eintropfen läßt. Aus der mit *A* gesättigten Lösung scheidet sich nach einiger Zeit recht viel von *B* aus. Beim Trocknen von *B* bildet sich sehr schnell *C*. Das Hydroxyd *A*, das die Formel  $\text{Zn}_2\text{O}(\text{OH})_2$  hat, ist am unbeständigsten und geht durch Wasseraufnahme in *B*, dem die Formel  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  entspricht, über.

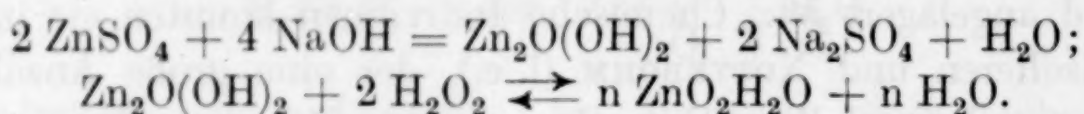
Die genannten Hydroxyde dürften in Gegenwart einer Säure folgendermaßen in Ionen zerfallen:



Hinsichtlich dieser Tatsachen wurden die unten beschriebenen Versuche gemacht. In 25 ccm einer genau  $\frac{1}{1}$ -n. karbonatfreien Natronlauge, die mit 5 ccm säurefreier 30%iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt war, wurden unter Umschütteln 30 ccm einer genau  $\frac{1}{2}$ -n. Zinksulfatlösung eingetragen. Die Mischung, die sich in einem Meßkölbchen von 250 ccm Inhalt befand, wurde mit Wasser bis zur Marke unter kräftigem Umschütteln versetzt und in Ruhe gelassen, damit der entstandene Niederschlag abgesetzt werden

<sup>1</sup> OSKAR KLEIN, *Meddel. från K. Vet. Akad. Nobelinstitut* 2 (1911), Nr. 18.

sollte. Nach einigen Minuten wurden 50 ccm von der Flüssigkeit durch ein trockenes Faltenfilter abfiltriert und mit 0.1-n. Salzsäure titriert. Zur Neutralisation wurden durchschnittlich (bei mehreren Versuchen) 20 ccm Säure verbraucht. Die abfiltrierte Flüssigkeit erwies sich als zinkfrei. Diesem Ergebnis gemäß kann die Reaktion durch folgende Gleichungen versinnlicht werden:



Damit die letzte Phase der Reaktion von links nach rechts verlaufen soll, muß das Wasserstoffperoxyd in ziemlich großem Überschuß zugegen sein, denn sonst würde ein Teil des Zinkhydroxyds infolge eintretender Säurespaltung in der überschüssigen Natronlauge gelöst werden, wie auch direkte Versuche erwiesen haben.

Um die mit dem Zinkhydroxyd in Reaktion tretende Menge des Wasserstoffperoxyds zu ermitteln, wurden Wasserstoffperoxydlösungen von bekanntem Titer zu alkalischen Zinklösungen gesetzt. Nach erfolgter Ausfällung wurde in einem abgemessenen Teil des Filtrats das überschüssige  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit 0.2-n.  $\text{KMnO}_4$  zurücktitriert. Der raschen Zersetzlichkeit des Wasserstoffperoxyds in alkalischer Lösung zufolge konnten keine brauchbaren Werte erhalten werden. Es erwies sich unterdessen, daß die bei der Reaktion verbrauchte Wasserstoffperoxydmenge bei höherer Konzentration der Wasserstoffperoxydlösungen größer war als bei niedriger, ein Verhältnis, das nur bis zu einer gewissen Grenze galt.

Die entstandenen Niederschläge wurden mehrmals aufgesammelt, gewaschen und über Natronkalk bei mäßiger Wärme (etwa  $+35^\circ$ ) getrocknet. Da sie sich nicht ohne erhebliche Zersetzung isolieren ließen, ist es mir ebensowenig wie RIESENFELD und NOTTEBOHM gelungen, auf diesem Wege Produkte von konstanter Zusammensetzung herzustellen.

Da die Frage der Zusammensetzung der vorliegenden Körper auf diesem Wege nicht weiter ausgeforscht werden konnte, erwies es sich bald als notwendig, andere Wege zu versuchen.

Zu diesem Zwecke habe ich auf reines Zinkoxyd wäßrige Lösungen von Wasserstoffperoxyd einwirken lassen und die erhaltenen Produkte in Fraktionen durch Schlämmen verteilt.

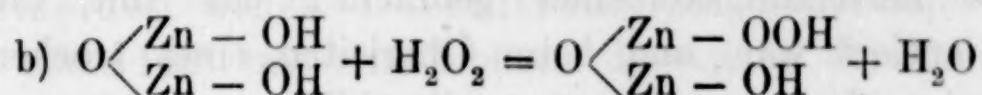
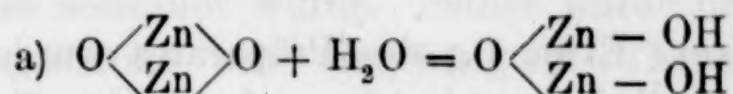
Da verschiedene Modifikationen von Zinkhydroxyd, wie  $\text{Zn}_2\text{O}(\text{OH})_2$  und  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , nebeneinander vorkommen, liegt es nahe, anzunehmen,



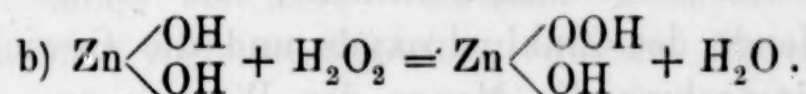
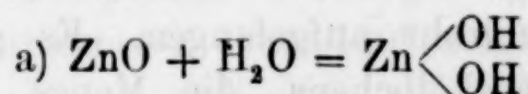
daß einige Mole Zinkoxyd sich zu der Verbindung  $O\langle\begin{smallmatrix} \text{Zn} \\ \text{Zn} \end{smallmatrix}\rangle O$  polymerisieren, während andere als  $\text{ZnO}$  vorkommen.

Wenn diese Annahme richtig ist, so darf die Einwirkung von 1 Gramm  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf 2 Gramm  $\text{ZnO}$  sich folgendermaßen gestalten:

Alternative 1.



Alternative 2.



Es will sagen, die obenerwähnten Zinkhydroxyde zerfallen bei Gegenwart der schwachen Säure  $\text{H}_2\text{O}_2$  folgendermaßen in Ionen:  $\text{Zn}_2\text{O}(\text{OH})_2 = \text{Zn}_2\text{O}_2\text{H}' + \text{OH}'$  und  $\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{Zn}(\text{OH})' + \text{OH}'$ . 1 Mol von resp. Hydroxyden reagiert mit 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}_2$  und es entsteht 1 Mol des entsprechenden halbgesättigten Zinkhydroperoxyds nebst 1 Mol Wasser. Der überschüssige Teil des Zinkoxyds bleibt unverändert in dem Endprodukt zurück. Rücksichtlich dieser Betrachtungen wurde folgendes Präparat hergestellt.

Präparat I. Reines, frisch geglühtes Zinkoxyd wurde unter Abkühlung bis auf etwa  $-10^\circ$  — um die Reaktionsgeschwindigkeit zu verringern — in einem Kölbchen mit der berechneten Menge Wasserstoffperoxydlösung (30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sorgfältig gemischt und einige Stunden bei derselben Temperatur in Ruhe gelassen. Es blieb ein weißer, harter Körper zurück, der bei etwa  $+2^\circ$  in eine halbflüssige, teigige Masse überzugehen begann. Bei Zimmertemperatur war das Gemisch gärendem Brotteig ähnlich und ging beim Umrühren mit einem Glasstab sofort in einen leicht beweglichen, halbflüssigen Stoff über.

Ein Durchschnittsmuster dieses Produkts wurde auf einem Tonteller bei  $35-40^\circ$  über Natronkalk 12 Stunden lang getrocknet. Weiteres Trocknen über Phosphorpentoxyd konnte den Gehalt an aktivem Sauerstoff nicht steigern.

Ein rein weißes, amorphes, leicht bewegliches, nicht hygroskopisches Pulver wurde so erhalten, dessen Gehalt an aktivem

Sauerstoff bzw. Wasserstoffperoxyd, Zinkoxyd und Wasser folgendermaßen ermittelt wurde:

Aktiver Sauerstoff bzw. Wasserstoffperoxyd: Etwa 0.20 g der Substanz wurde in etwa 2-n. Schwefelsäure gelöst und mit  $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rotfärbung titriert [1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4 = 0.0008 \text{ g O (Sauerstoff)}$  bzw.  $0.0017008 \text{ g H}_2\text{O}_2$ ].

Zinkoxyd und Wasser: Etwa 1 g des Präparates wurde in ein gewogenes Zersetzungskölbchen gebracht, das mit Chlorcalciumrohren aptiert war, und beim Überleiten eines trockenen, kohlendioxydfreien Luftstroms unter allmählichem Erhitzen bis etwa  $180^\circ$  auf dem Sandbade zerlegt. Das entweichende Wasser wurde in ein gewogenes Chlorcalciumrohr aufgefangen. Es gibt die Gewichtszunahme des Zersetzungskölbchens, die Menge des Zinkoxyds nebst der Menge des Zinkhydroxyds und die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres die Menge des Wassers an. Um die Menge des Zinkhydroxydwassers zu ermitteln, wurden etwa 0.50 g des bei  $180^\circ$  erhaltenen Trockenrückstandes abgewogen und im Platintiegel geglüht. Die hierbei erhaltenen Werte wurden zu den voraus erhaltenen addiert.

#### Zusammenstellung der gewonnenen Ergebnisse.

	Gefunden in Prozenten	$\text{Zn}_2\text{O} \begin{smallmatrix} \text{OOH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ Verlangt in Prozenten
Akt. $\text{O}_2$ . . . . .	8.04	8.13
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	8.92	9.16
$\text{ZnO}$ . . . . .	82.66	82.71
Summe	99.62	100.00
$\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	17.09	17.29
$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	99.75	100.00

Die Abweichungen der gefundenen Werte sind nicht groß und konnten durch die unvermeidliche Zersetzung des Präparates erklärt werden. In feuchtem Zustand gibt das Präparat schon bei Zimmertemperatur etwas Sauerstoff ab und zieht gleichzeitig aus der Luft etwas Kohlendioxyd an (siehe unten). Man darf aber auf Grund der guten Übereinstimmung der gewonnenen Ergebnisse mit den theoretischen Werten keineswegs den Schluß ziehen, daß das erhaltene Produkt mit der Verbindung  $\text{O} = \text{Zn}_2 \begin{smallmatrix} \text{OOH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  identisch sei. Seinem Verhalten beim Erhitzen und besonders beim Schlämmen nach zu urteilen, scheint es, als ob eine Mischung vorläge, und zwar



dürften nebst der letztgenannten Verbindung auch andere Zinkperhydrate in dem Präparate zu vermuten sein.

Um diese Umstände näher kennen zu lernen, wurden folgende Versuche gemacht. Etwa 1 g des Präparates wurde über direkter Flamme in einem Reagenzrohr kurze Zeit hindurch erhitzt. Es trat eine explosionsartige Zersetzung ein, wobei das Präparat teilweise zerstäubt wurde. Ferner wurde das Präparat in einem engen Reagenzrohr mit eingehängtem Thermometer allmählich unter Vermeiden eines Überhitzens auf dem Sandbade erwärmt. Bei etwa 145° trat eine lebhafte Bewegung der Pulverpartikelchen ein. Diese Bewegung hörte bald auf, um wieder zu beginnen, als die Temperatur etwas gesteigert wurde. So ging es fort, bis das Thermometer etwa 180° zeigte, eine Temperatur, bei welcher die Zersetzung vollendet war. Im Rückstand konnte kein aktiver Sauerstoff mehr nachgewiesen werden. Er enthielt aber noch etwas Wasser, von beigemengtem Zinkhydroxyd herrührend.

Um den Grad der Resistenz beim Trocknen bei verschiedenen Temperaturgraden näher kennen zu lernen, wurden mehrere Anteile — etwa 3 g — des feuchten Präparates bei unten angegebenen Graden getrocknet, wonach der Rückstand wie oben analysiert wurde.

Es wurde gefunden in Prozenten:

	Beim Trocknen des Präparates 12 Stunden lang bei etwa			
	30°	40°	45°	110°
Akt. O <sub>2</sub> . . . . .	7.84	8.04	7.92	5.52
H <sub>2</sub> O . . . . .	9.74	8.92	8.71	5.58
ZnO . . . . .	81.96	82.66	82.86	88.40
Summe	99.54	99.62	99.49	99.50
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	16.67	17.09	16.84	11.74
ZnO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	98.63	99.75	99.70	100.14

Diese Versuche zeigen teils, daß eine merkbare Zersetzung des Präparates schon bei etwa 45° eintritt und daß die Zersetzung bei 110° in erheblichem Maße fortgeschritten war, teils, daß Sauerstoff und Wasser in denselben gegenseitigen Verhältnissen, wie sie in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vorkommen, entweichen.

Um die Einwirkung gewöhnlicher Lösungsmittel auf das Präparat zu erfahren, wurden folgende Versuche bewerkstelligt:

5 g des bei 40° getrockneten Präparates wurden mit 50 ccm wasserfreiem Äther 1/2 Stunde lang bei Zimmertemperatur ge-

schüttelt. In Ruhe gelassen, sank das Pulver rasch an den Boden des Schüttelgefäßes und konnte leicht abfiltriert werden. Im Filtrat konnte kein Wasserstoffperoxyd nachgewiesen werden. Andere 5 g wurden mit 50 ccm absolutem Alkohol ebenfalls  $\frac{1}{2}$  Stunde lang geschüttelt. Der größere Teil des Pulvers setzte sich rasch ab; ein kleinerer Teil hielt sich in der Flüssigkeit ziemlich lange schwebend. Im Filtrat blieb die Wasserstoffperoxydreaktion aus. Noch andere 5 g wurden mit 50 ccm Wasser  $\frac{1}{2}$  Stunde lang bei Zimmertemperatur geschüttelt und die trübe Flüssigkeit wurde abfiltriert. Auch hier konnte im Filtrat kein Wasserstoffperoxyd entdeckt werden. Bei jedem dieser drei Versuche wurde das Pulver aufgesammelt, bei  $40^\circ$  über Natronkalk getrocknet und wie oben analysiert.

Es wurde gefunden in Prozenten:

	Das ursprüngliche Präparat	Mit Äther geschüttelt	Mit Alkohol geschüttelt	Mit Wasser geschüttelt
Akt. $O_2$ . . . . .	8.04	8.04	8.00	7.96
$H_2O$ . . . . .	8.92	8.90	8.89	8.84
ZnO . . . . .	82.66	82.71	82.81	82.78
Summe	99.62	99.65	99.70	99.58
$H_2O_2$ . . . . .	17.09	17.09	17.01	16.92
ZnO + $H_2O_2$ . . . . .	99.75	99.80	99.82	99.70

Das Präparat hatte also durch die Einwirkung gewöhnlicher Lösungsmittel keine Veränderungen der prozentualen Zusammensetzung erlitten.

Zuletzt wurden 5 g des Präparates mit 50 ccm 0.2-n. karbonatfreier Natronlauge einige Minuten geschüttelt. Nach dem Absetzenlassen des größeren Teiles des Pulvers wurde die sehr trübe Flüssigkeit (nicht ohne Schwierigkeit) klar abfiltriert. Im Filtrat blieb, wie bei den vorigen Versuchen, die  $H_2O_2$ -Reaktion aus. Die Lauge hatte aber etwas Kohlendioxyd ausgelöst [Probe durch Versetzen des Filtrats mit  $Ba(NO_3)_2$  und Beobachtung einer durch entstandenes  $BaCO_3$  hervorgerufenen geringen Trübung.] Daneben wurde Zink im Filtrat spurenweise nachgewiesen (mit  $H_2O$  in essigsaurer Lösung einer sehr geringen Trübung).

Endlich wurde das Präparat mit überschüssiger, etwa 2-n. Natronlauge bei Zimmertemperatur geschüttelt. Es trat unter Sauerstoffentwicklung langsame Zersetzung ein. Durch Erwärmen der Mischung wurde die Zersetzung im hohen Maße befördert und das Pulver löste sich allmählich in der überschüssigen Lauge auf.

In mäßig konzentrierten kalten Mineralsäuren (etwa  $\frac{2}{1}$ -n.)



wurde das Präparat ohne merkliche Sauerstoffentwicklung gelöst. Die Lösungen zeigten alle Reaktionen des Wasserstoffperoxyds. Bei höherer Konzentration der Säuren sowie beim Erwärmen der Lösungen traten sekundäre Reaktionen ein (Sauerstoffabspaltung).

Um das Verhalten des Präparates beim Schlämmen kennen zu lernen, wurde das noch feuchte Produkt, dessen Trockengewicht etwa 80 g betrug, durch Schlämmen mit eiskaltem Wasser in drei Fraktionen oder Anteilen getrennt.

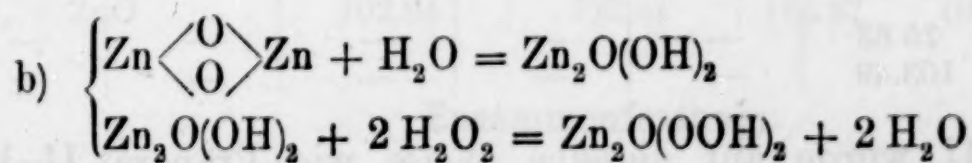
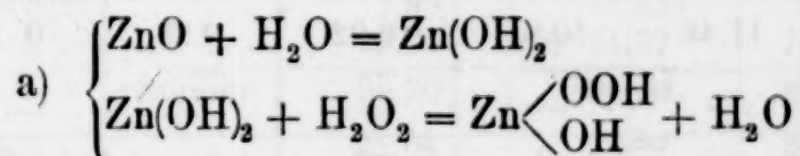
Ein Durchschnittsmuster jedes Anteils wurde wie oben getrocknet und analysiert.

#### Zusammenstellung der gewonnenen Ergebnisse.

	Gefunden in Prozenten			Verlangt in Prozenten		
	Frak- tion 1	Frak- tion 2	Frak- tion 3	$\text{Zn} \begin{smallmatrix} \text{OOH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	$\text{Zn}_2\text{O} \begin{smallmatrix} \text{OOH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	$\text{Zn}_3\text{O}_2 \begin{smallmatrix} \text{OOH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$
Akt. $\text{O}_2$ . . . .	9.52	7.62	6.52	13.86	8.13	5.75
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	10.67	8.45	7.15	15.61	9.16	6.48
$\text{ZnO}$ . . . . .	79.10	83.34	85.80	17.53	82.71	87.77
Summe	99.29	99.41	99.47	100.00	100.00	100.00
$\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	20.24	16.20	13.90	29.47	17.29	12.23
$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}_2$ .	99.34	99.54	99.70	100.00	100.00	100.00

Präparat II. Es ist angenommen, daß in wäßriger Lösung die Einwirkung von

1 Gramm  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf 1 Gramm  $\text{ZnO}$  sich folgendermaßen gestaltet:



usw.

Auf Grund dieser Annahme wurde das Präparat II folgendermaßen hergestellt: Reines, frisch geglühtes Zinkoxyd wurde unter Abkühlung bis auf etwa  $-10^\circ$  in einem Kölbchen mit der berechneten Menge 30%iger Wasserstoffperoxydlösung sorgfältig gemischt und bei derselben Temperatur einige Stunden in Ruhe gelassen. Ein Durchschnittsmuster dieses Produktes wurde auf einem Tonteller über Natronkalk bei  $37^\circ$  12 Stunden lang getrocknet. Ein leicht bewegliches, nicht hygroskopisches Pulver, mit einem Stich

ins Gelbe von weißer Farbe, wurde dadurch erhalten, daß wie oben geschildert analysiert wurde. Der noch feuchte Teil des Präparates wurde wie Präparat I in drei Fraktionen getrennt und ein Durchschnittsmuster jeder Fraktion wurde wie oben getrocknet und analysiert.

Zusammenstellung der gewonnenen Ergebnisse.

	Gefunden in Prozenten			Verlangt in Prozenten		
	Frak- tion 1	Frak- tion 2	Frak- tion 3	$\text{Zn} \begin{smallmatrix} \text{OOH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	$\text{Zn}_2\text{O} \begin{smallmatrix} \text{OOH} \\ \text{OOH} \end{smallmatrix}$	$\text{Zn}_3\text{O}_2 \begin{smallmatrix} \text{OOH} \\ \text{OOH} \end{smallmatrix}$
Akt. $\text{O}_2$ . . . .	12.10	12.04	12.02	13.86	15.03	10.88
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	9.83	9.66	9.31	15.61	8.46	6.12
$\text{ZnO}$ . . . . .	77.30	77.50	77.85	70.53	76.51	83.00
Summe	99.23	99.20	99.18	100.00	100.00	100.00
$\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	25.73	25.60	25.56	29.47	31.97	23.12
$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}_2$ .	103.03	103.10	103.41	100.00	108.48	106.12

Um den Grad der Resistenz beim Trocknen bei verschiedenen Temperaturgraden kennen zu lernen, wurden wie bei „Präparat I“ mehrere Anteile um etwa 4 g bei wie unten angegebenen Graden getrocknet, wonach der Rückstand analysiert wurde.

Folgende Ziffern wurden erhalten:

	Es wurde gefunden in Prozenten nach 6stündigem Trocknen des Produkts bei					
	37°	50°	100°	150°	170°	180°
Akt. $\text{O}_2$ . . . .	12.06	11.48	10.81	6.92	0.28	0
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	9.44	—	—	—	—	—
$\text{ZnO}$ . . . . .	77.86	—	—	—	—	—
Summe	99.36	—	—	—	—	—
$\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	25.63	—	—	—	—	—
$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}_2$ .	103.49	—	—	—	—	—

Präparat III wurde auf dieselbe Weise wie Präparat II hergestellt, nur mit der Ausnahme, daß Wasserstoffperoxyd in großem Überschuß genommen wurde. Infolge dieser Abweichung wurde das Produkt nach dem Trocknen solange mit trockenem Äther ausgewaschen, bis  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Waschäther nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Das Schlämmen in Fraktionen wurde bei diesem sowie bei den folgenden Präparaten unterlassen, da dasselbe für den weiteren Fortschritt der Frage erfolglos war.

Die Präparate IV und V wurden auf folgende von den übrigen abweichende Weise hergestellt:



Präparat IV. Reines, frisch geglühtes Zinkoxyd wurde in einem langhalsigen Kölbchen, das mit einem Pipettkühler verbunden war, mit 30%iger Wasserstoffperoxydlösung in großem Überschuß über kleiner Flamme eine Viertelstunde gekocht. Das Produkt wurde abgesaugt und auf einem Tonteller bei mäßiger Wärme (etwa 30°) über Natronkalk getrocknet und mit trockenem Äther ausgewaschen, worauf es wie die vorigen Präparate getrocknet und analysiert wurde.

Präparat V wurde auf dieselbe Weise wie Präparat IV hergestellt, nur mit der Ausnahme, daß basisches Zinkkarbonat statt reinen Zinkoxyds zur Anwendung kam. Die beim Kochen abweichenden Dämpfe wurden in karbonatfreier Natronlauge aufgefangen und das Kochen solange (etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde) fortgesetzt, bis kein Kohlendioxyd mehr mit den Dämpfen überging. Bei qualitativer Prüfung erwies es sich, daß das Produkt nur spurenweise von Karbonat verunreinigt war.

Zusammenstellung der gewonnenen Ergebnisse der Präparate III, IV und V nebst zwei von KRAUSE und NOTTEBOHM dargestellten Präparaten.

	Es wurde gefunden in Prozenten				
	KRAUSE	NOTTEBOHM	Der Verfasser		
			Präp. III	Präp. IV	Präp. V
Akt. O <sub>2</sub> . . . . .	13.00	13.20	12.72	13.16	13.44
H <sub>2</sub> O . . . . .	7.90	12.43 <sup>1</sup>	7.48	9.22	9.08
ZnO . . . . .	75.30	74.37	78.92	76.90	76.40
Summe	96.20	100.00	99.12	99.28	98.92
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	27.64	28.07	27.05	27.98	28.57
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + ZnO . . .	102.94	102.44	105.97	104.88	104.97

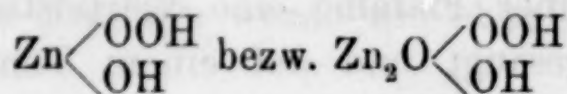
#### Zusammenfassung.

Wenn man die in den Tabellen zusammengestellten Ergebnisse miteinander vergleicht, so kann man über die Einwirkung von wäßriger Wasserstoffperoxydlösung auf Zinkoxyd bzw. basisches Zinkkarbonat und über die hierbei entstandenen Produkte folgendes aussagen:

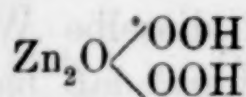
1. Es scheint eine ziemlich große Anzahl von Verbindungen, die als Umsetzungsprodukte zwischen verschiedenen Zinkhydroxyden und Wasserstoffperoxyd aufzufassen sind, zu geben.

<sup>1</sup> Aus der Differenz berechnet.

2. Es ist wahrscheinlich, daß die genannten Verbindungen zwei Reihen von Salzen repräsentieren. Zu der ersten Reihe kommen Verbindungen, die nach dem Typus



zusammengesetzt sein dürften. Die Verbindungen, die die zweite Reihe repräsentieren, dürften nach dem Typus



zusammengesetzt sein.

3. Obwohl es wahrscheinlich ganz ausgeschlossen ist, daß man chemische Individuen, welche den obenerwähnten Formeln entsprechen, in reinem Zustande darstellen könne, darf man aus der Zusammensetzung der beim Schlämmen und beim Trocknen erhaltenen Produkte (Präparat I) den Schluß ziehen, daß es sich keineswegs, wie NOTTEBOHM (l. c.) meint, um Gemische von  $\text{ZnO}_2$  und  $\text{Zn(OH)}_2$  handeln kann.

4. Wirkt also Wasserstoffperoxyd in wäßriger Lösung auf Zinkoxyd ein, so entstehen in Wasser unlösliche Produkte, die Gemische von Zinksalzen des Wasserstoffperoxyds darstellen, wobei das Wasserstoffperoxyd als einbasische Säure wirkt.

5. Konzentrierte Lösungen des Wasserstoffperoxyds (etwa 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) im Überschuß zugesetzt, treiben in Siedehitze die Kohlensäure des Zinkkarbonats heraus, und es entstehen Produkte die mit den unter Punkt 4 — unter denselben Bedingungen erhaltenen — gleichartig sind.

*Stockholm, Laboratorium des Nobelinstituts für physikalische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1917.